THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN PHYSIQUE NUCLÉAIRE

PAR

Jean-Marie FOLNY

SUJET

Possibilités d'analyse de traces par émission de rayons X induite par particules chargées.

Soutenue le 18 Décembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

M. J. VALENTIN — *Président*

MM. R. BOUCHEZ
J. M. LOISEAUX
Mme N. LONGEQUEUE
— *Examinateurs*

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN PHYSIQUE NUCLÉAIRE

PAR

Jean-Marie FOLNY

SUJET

Possibilités d'analyse de traces par émission de rayons X induite par particules chargées.

Soutenue le 18 Décembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

M. J. VALENTIN	*Président*
MM. R. BOUCHEZ J. M. LOISEAUX Mme N. LONGEQUEUE	*Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

LEIDEN
BIBL.

https://archive.org/details/IA41534927_0035

A mes parents

Drawing not A

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	COUMES André	Radioélectricité
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT-GONIN Andrée	Pédiatrie
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique chumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CAPPAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	CHILOUX Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	COUMES André	Radioélectricité
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale

MM.	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurologie
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

Mme VERRIN Alice
M. VERRIN André
MM. VEYRET Paul

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CHEEKE John	Thermodynamique
GILLESPIE John	I.S.N.
ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
DURAND Francis	Métallurgie
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GAUTRON René	Chimie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
PIERY Yvette	Physiologie animale
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBLOQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction Mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARMAND Yves	Chimie

MM. BEGUIN Claude	Chimie organique
BILLET Jean	Géographie
BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BOUCHET Yves	Anatomie
BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
BRUGEL Lucien	Energétique
BUISSON Roger	Physique
BUTEL Jean	Orthopédie
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHERADAME Hervé	Chimie papetière
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie médicale
CONTE René	Physique
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
CYROT-Michel	Physique du solide
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
GROULADE Joseph	Biochimie médicale
GUITTON Jacques	Chimie
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
KUHN Gérard	Physique
LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme LAJZEROWICZ Jeanninе	Physique
MM. LANCIA Roland	Physique atomique
LE JUNTER Noël	Electronique
LEROY Philippe	Mathématiques
LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
LUU DUC Cuong	Chimie Organique
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
MARECHAL Jean	Mécanique
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
MICOUD Max	Maladies infectieuses
MOREAU René	Hydraulique (INP)
NEGRE Robert	Mécanique
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie
PELMONT Jean	Physiologie animale
PERRET Jean	Neurologie
PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
PHELIP Xavier	Rhumatologie

MM. RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
RENAUD Maurice	Chimie
RICHARD Lucien	Botanique
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean Claude	Chimie Générale
STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
VOOG Robert	Médecine interne
VROUSSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. CRABLEE Pierre	C.E.R.M.O.
CURRIE Jan	Mathématiques appliquées
YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme BERIEL Hélène	Physiologie
Mme RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 1.10.73

Tables des matières

Page

CHAPITRE I : INTRODUCTION 1

CHAPITRE II : PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR EMISSION X ET AVANTAGES DE L'EXCITATION PAR PARTICULE LOURDE CHARGEE DE GRANDE ENERGIE 3

1- Principe de l'émission X 3
2- Les différentes méthodes d'excitation 4
3- Intérêt de l'analyse par émission X induite par particule lourde chargée 5
4- Sections efficaces d'émission X en excitation par particule lourde chargée 7

CHAPITRE III : APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES 9

1- Détecteur et électronique associée 9
2- Résolution 10
3- Etalonnage en énergie 14
4- Efficacité du détecteur Si-Li 14
5- Chambre d'analyse 15
6- Fabrication des cibles 16

CHAPITRE IV : ANALYSE QUANTITATIVE EN CIBLE MINCE PAR LA METHODE DES CIBLES ETALONS 18

1- Difficultés de l'analyse quantitative absolue directe 18
2- Principe de l'analyse relative par la méthode des cibles étalons 19
3- Détermination des concentrations absolues 22
4- Préparation des solutions et des cibles étalons 22
5- Calculs et présentation des résultats 24

CHAPITRE V : COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DE L'EFFICACITE DE L'ENSEMBLE DETECTEUR PLUS ABSORBANTS 28

1- Principe du calcul 28
2- Efficacité du détecteur 28

Page

3- Coefficients de transmission des absorbants placés entre la cible et le détecteur 29

4- Sections efficaces d'émission X théoriques pour les raies K 30

5- Résultats..... 32

CHAPITRE VI : ANALYSE QUANTITATIVE DES CIBLES EPAISSES 34

1- Corrections d'auto-absorption des X et de ralentissement des particules incidentes dans la cible 34

2- Causes d'erreurs supplémentaires dans l'analyse quantitative des cibles épaisses 40

3- Analyse quantitative par comparaison avec des cibles épaisses étalons 42

CHAPITRE VII : ETUDE DE LA SENSIBILITE ET COMPARAISON AVEC L'ANALYSE PAR FLUORESCENCE X 43

1- Limitations liées aux performances de l'appareillage 43

2- Limitations de la sensibilité en excitation par particule chargée ... 47

3- Comparaison avec l'analyse par fluorescence 51

CHAPITRE VIII : RESULTATS D'ANALYSES 52

1- Pollution atmosphérique 52

2- Autre exemple d'analyse de pollution 56

3- Analyses de poteries 57

4- Analyse d'os 58

CHAPITRE IX : CONCLUSION 59

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Parmi les différentes méthodes d'analyse, les plus intéressantes sont celles qui permettent de déterminer simultanément un grand nombre de constituants et dans un gamme de concentration étendue. Nous nous intéresserons ici à l'une d'entre elles : l'analyse par émission X qui consiste à exciter les atomes de l'échantillon et à déterminer qualitativement et quantitativement les différents constituants par la spectrométrie des rayons X émis.

L'analyse par émission X a été utilisée depuis longtemps ; elle a permis par exemple de mettre en évidence l'élément 72 (Hafnium) en 1923 en détectant ses raies X aux énergies prédites par Coster et Hevesey. Les premiers résultats quantitatifs ont été obtenus vers 1950 en utilisant des détecteurs à scintillation, mais l'analyse par émission X ne s'est vraiment développée que depuis quelques années avec l'apparition des détecteurs à semi-conducteur et aussi grâce aux progrés de l'électronique associée (préamplificateur, amplificateur, analyseur multicanaux).

Les détecteurs à semi-conducteur ; par exemple du type, Silicium compensé au lithium, Germanium compensé au lithium ou plus récemment au Germanium intrinsèque ont l'avantage d'offrir une bonne efficacité dans une gamme d'énergie étendue et une bonne résolution. Les plus performants ont une résolution de 150 eV à 5,9 keV et permettent de détecter et de séparer les raies K d'éléments de numéro atomique supérieur à 10 environ.

On distingue plusieurs branches dans l'analyse par émission X suivant la méthode d'excitation utilisée :

L'analyse par fluorescence qui utilise l'excitation par photons provenant d'une source émettrice X ou γ ou d'un générateur X.

L'analyse par émission X induite par un faisceau d'électrons.

Ces deux méthodes sont maintenant bien au point et ont de nombreuses applications.

Nous nous intéresserons dans cette étude à une troisième possibilité, étudiée depuis quelques années, l'analyse par émission X induite par particule lourde chargée. Nous étudierons plus particulièrement les possibilités de cette méthode d'analyse en utilisant des particules de la gamme d'énergie des cyclotrons.

Nous rappelerons tout d'abord le principe de l'analyse par émission X et nous montrerons pourquoi il parait intéressant d'utiliser l'excitation par particule lourde chargée et de grande énergie.

Ensuite nous décrirons une méthode d'analyse quantitative en cible mince par comparaison avec des cibles étalons et nous étudierons les possibilités d'extension aux cibles épaisses.

Nous étudierons ensuite les facteurs qui influent sur la sensibilité de l'analyse et nous comparerons sommairement les résultats obtenus en excitation par particule lourde chargée avec ceux obtenus en fluorescence.

Enfin nous donnerons quelques résultats qualitatifs et quantitatifs pour des exemples pris dans les principaux domaines d'application de l'analyse par émission X (étude de l'environnement, archéologie, biologie).

CHAPITRE II

PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR EMISSION X ET AVANTAGES DE L'EXCITATION PAR PARTICULE LOURDE CHARGEE DE GRANDE ENERGIE

1- PRINCIPE DE L'EMISSION X

Considérons un atome ayant une lacune électronique sur une couche interne (la couche K par exemple). Après un temps très court (de l'ordre de 10^{-14}s à 10^{-17}s) il se produit un réarrangement atomique qui conduit à des transitions radiatives et non radiatives. Tout d'abord un électron provenant d'une couche moins interne (couche L_{II} par exemple) vient combler la place vacante. Ce processus libère une énergie E égale à la différence entre les énergies de liaison des électrons, de la couche K et de la couche L_{II} pour l'exemple choisi.

$$E = | E_K - E_{L_{II}} |$$

l'énergie libérée peut alors :

Soit apparaitre sous forme d'un photon d'énergie E ; c'est l'émission X. $E = h\nu$

Soit servir à arracher un électron d'une autre couche (couche L_{III} par exemple). L'énergie supplémentaire est emportée par l'électron sous forme d'énergie cinétique. C'est l'effet Auger qui consiste en une émission d'électrons monocinétiques.

L'atome se retrouve ionisé une fois dans le cas de l'émission X, ou deux fois dans le cas de l'effet Auger et il se produit ensuite de nouvelles transitions en cascades.

On définit le rendement de fluorescence, ω_K, comme étant la probabilité pour qu'un atome, ayant initialement une lacune dans la couche K, se désexcite par émission d'un X caractéristique K. Il est à noter que ω_K dépend

du nombre de trous créés dans la couche K (réf. 1). Mais lorsqu'on considère la désexcitation d'un atome ayant un seul trou dans la couche K, ω_K est alors indépendant de la méthode d'excitation.

Dans le cas où le trou se trouve initialement dans une couche moins interne (L,M,N ...) il s'ajoute, aux processus de désexcitation précédents, les transitions de Coster-Krönig. C'est un processus non radiatif qui revient au déplacement du trou d'une sous-couche à une autre. La situation est également plus compliquée à cause de la multiplicité des couches et le rendement de fluorescence est défini alors pour chaque sous-couche (ω_{L_I}, $\omega_{L_{II}}$, $\omega_{L_{III}}$ par exemple).(réfs. 2 et 3).

Les énergies des photons X ou des électrons Auger ne dépendent que des niveaux atomiques de l'atome émetteur. Les déplacements de raies dus aux effets chimiques (liaison chimique de l'atome excité) ou aux effets isotopiques (nombre de masse de l'atome excité) sont très petits et ne sont pas décelables avec un détecteur du type (Si-Li).(réfs. 4 et 5).

La spectrométrie des raies X ou des électrons Auger ne permet donc que l'analyse des éléments. Par la suite nous nous limiterons dans cette étude à l'analyse par émission X.

2- LES DIFFERENTES METHODES D'EXCITATION

Il existe plusieurs méthodes pour créer une ionisation dans une couche interne d'un atome.

Excitation par photon

Si on envoie un photon d'énergie supérieure à l'énergie de liaison de l'électron il existe une probabilité pour qu'il soit éjecté de sa couche par effet photoélectrique. Le réarrangement atomique peut se faire par émission X, c'est le phénomène de fluorescence.

Excitation par particule chargée

Une particule chargée quelconque (e^-,p,α,ions lourds) peut interagir avec les électrons atomiques et les éjecter. Dans le cas d'excitation

par électron, proton ou particule α le processus d'interaction prépondérant est l'interaction coulombienne entre le noyau de la particule incidente et l'électron de l'atome cible. Mais lorsqu'on utilise des ions lourds (de numéro atomique voisin ou supérieur à celui de l'atome cible) les processus d'interaction sont plus complexes. Il faut alors tenir compte des interactions entre les couches électroniques de l'ion incident et de l'atome cible. Ces interactions conduisent à la formation de quasi-molécules et à une excitation de Pauli.

3- INTERET DE L'ANALYSE PAR EMISSION X INDUITE PAR PARTICULE LOURDE CHARGEE (p,d,α)

Nous allons étudier pourquoi l'excitation par particule lourde chargée peut présenter des avantages au point de vue de la sensibilité de l'analyse par rapport aux autres méthodes d'excitation. Etudions tout d'abord le bruit de fond associé à chaque méthode d'excitation.

Bruit de fond en excitation par photon

C'est la diffusion Compton des photons incidents par la cible qui crée la majeure partie du bruit de fond. On obtient un bruit de fond très important dans la zone d'énergie où les sections efficaces d'émission X sont les plus importantes, c'est à dire pour des X d'énergie légèrement inférieure à l'énergie des photons incidents. Ce phénomène limite beaucoup la sensibilité de l'analyse par fluorescence. La fig. 1(a) montre le spectre de bruit de fond obtenu pour une excitation par des photons de 20 keV.

Bruit de fond en excitation par particule chargée

Lorsqu'une particule chargée quelconque penetre dans la matière, elle peut interagir avec le champ coulombien d'un noyau. Elle se ralentit alors en émettant un photon. C'est le rayonnement de freinage appelé aussi bremsstrahlung. La section efficace de production de bremsstrahlung est donnée par la formule :

$$\sigma_{brem.} \sim \frac{Z_1^2 . Z_2^2}{M_1^2}$$

Z : numéro atomique M : masse atomique

indice 1 : pour la particule incidente

indice 2 : pour la cible

Il faut considérer deux cas très différents : l'excitation par électrons et l'excitation par particule lourde chargée.

En excitation par électrons la majeure partie du bruit de fond est constituée par le bremsstrahlung direct des électrons incidents. On obtient un spectre de fruit de fond qui s'étend jusqu'à l'énergie des électrons incidents. La fig. 1(b) montre ce spectre pour des électrons de 20 keV.

En excitation par particule lourde chargée ($M_1 \geq M_p$) le bremsstrahlung primaire de la particule incidente est négligeable comme le montre la formule précédente. On a par exemple pour une cible identique :

$$\frac{\sigma_{brem.}(\text{proton})}{\sigma_{brem.}(\text{electron})} = \left(\frac{M_e}{M_p}\right)^2 \simeq 3.10^{-5}$$

Dans ce cas le bruit de fond provient en grande partie du bremsstrahlung des électrons secondaires. En effet une particule lourde chargée se ralentit principalement dans la matière par des chocs successifs sur les électrons libres ou peu liés. Ces électrons se ralentissent à leur tour en émettant du bremsstrahlung. Un calcul classique montre que l'énergie maximum cédée par une particule lourde chargée à un électron libre est :

$$E_{e\ max} \simeq 4 \frac{M_e}{M_p} . E_{incidente}$$

C'est aussi l'énergie maximum des photons de bremsstrahlung des électrons secondaires.

La fig. 1(c) montre le spectre de bruit de fond en excitation par des α de 40 MeV. L'énergie maximum du bruit de fond est dans cet exemple :

$$E_{max} \simeq 4. \frac{1}{4.1838} . 40.10^3 \simeq 22 \text{ keV}$$

L'avantage de l'excitation par particule lourde chargée est de pouvoir induire une émission X d'énergie supérieure à l'énergie maximum du

bruit de fond de bremsstrahlung alors que c'est absolument impossible avec des électrons ou des photons.

Un autre avantage est que le bruit de fond est beaucoup plus concentré vers les basses énergies si on emploie des particules incidentes lourdes et de faible énergie. Une partie importante du spectre de bruit de fond peut alors être située à une énergie plus basse que les raies X interessantes. Cette partie peut être facilement réduite par des absorbants.

Cette étude montre qu'au point de vue du bruit de fond l'analyse par émission X induite par particule lourde chargée peut avoir une bonne sensibilité si les sections efficaces sont importantes.

4- SECTIONS EFFICACES D'EMISSION X EN EXCITATION PAR PARTICULE LOURDE CHARGEE

Il existe de nombreux calculs des sections efficaces d'ionisation (principalement des couches K et L). Parmi les principaux modèles utilisés il faut citer :

- L'approximation de Born (P.W.B.A.). Le calcul basé sur le modèle quantique a été initialement développé par Merzbacker et Lewis (réfs. 6 et 7).

Ce modèle traite la particule incidente dans l'état initial et final comme une onde plane et utilise pour l'atome cible les fonctions d'ondes non relativistes de l'atome hydrogenoïde. Des améliorations ont été apportées ensuite pour tenir compte de la déflection des trajectoires des particules incidentes dans le champ coulombien du noyau cible. Il existe également des calculs qui utilisent des fonctions d'ondes plus approptiées (réfs. 8 et 9).

- Le modèle connu sous le nom de "Binary"encounter approximation" (B.E.A.). Ce modèle développé principalement par Garcia est basé sur un calcul classique d'échange d'impulsion entre la particule incidente et l'atome cible (réfs. 3,10 et 11).

Les deux modèles précédents donnent des résultats à peu près identiques et sont valables lorsque le processus d'excitation est uniquement l'interaction coulombienne, c'est à dire pour des particules incidentes pas trop lentes et de numéro atomique faible devant celui de l'atome cible ($Z_1 \ll Z_2$).

L'accord avec les résultats expérimentaux est assez bons pour la couche K et pour les particules incidentes de faible énergie (de l'ordre du MeV) (réf. 12).

Par contre il est difficile d'établir une comparaison précise pour la couche L ou pour des particules d'énergies plus importantes, d'une part à cause de la rareté, de la dispersion, et de l'imprécision (les meilleurs résultats sont donnés à 15 % près) des résultats expérimentaux et d'autre part à cause de l'imprécision sur les facteurs qui relient les sections efficaces d'ionisation aux sections efficaces d'émission X (en particulier pour la couche L) (réfs. 13,14,15 et 16).

Les figs. 2 et 3 montrent les variations des sections efficaces d'émission X en fonction de l'énergie de la particule incidente et du numéro atomique de l'élément excité.

L'excitation par particule lourde chargée présente certains avantages au point de vue du bruit de fond et fait intervenir des sections efficaces importantes ; les conditions semblent donc réunies pour que l'analyse par émission X induite par cette méthode d'excitation soit très sensible.

Une première possibilité est d'utiliser les particules de faible énergie, produites par les accélérateurs électrostatiques (du type Van de Graaff). Les expériences de Johansson ont montré que l'on pouvait effectivement détecter par cette méthode des quantités de l'ordre d'une dizaine de nanogrammes (réf. 17). D'autres analyses d'échantillons pratiques (échantillons biologiques par exemple) confirment les possibilités de cette méthode (réf. 18).

Pour essayer d'obtenir une meilleure sensibilité il parait souhaitable de se placer aux environs du maximum des sections efficaces. Ce maximum, pour les éléments moyens, est situé vers 15 MeV en excitation par protons et vers 50 MeV en excitation par α (voir figs. 2 et 3). Une deuxième possibilité est donc d'utiliser les particules dans la gamme d'énergie des cyclotrons. Watson, Sjurseth et Howard ont bombardé avec des α de 50 MeV des cibles minces de nitrate de cuivre et de nitrate de plomb et annoncent pour ces corps une limite de sensibilité de quelques nanogrammes (réf. 19). D'autres expérimentateurs ont obtenu des résultats analogues (réf. 20).

CHAPITRE III

APPAREILLAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

1- DETECTEUR ET ELECTRONIQUE ASSOCIEE

Detecteur

Le détecteur utilisé est du type silicium compensé ou lithium (Quartz et Silice). La zone intrinsèque a une épaisseur de 3 mm. La surface utile de détection est de 12,5 mm^2. Avant d'atteindre la zone active les photons incidents traversent successivement la fenêtre d'entrée du cryostat (en beryllium de 12,5 μm d'épaisseur), une couche d'or déposée à la surface du semiconducteur (200 A° d'épaisseur) et une zone morte de silicium dans laquelle la collection des charges est incomplète (d'une épaisseur de l'ordre de 1 μm). Le détecteur est refroidi à 78°K par un cryostat à azote liquide.

Préamplificateur de charges

Le préamplificateur de charges associé au détecteur comporte un étage d'entrée à transistor à effet de champ refroidi vers 120°K pour obtenir le facteur de bruit minimum. Le préamplificateur est soumis à une contre réaction opto-électronique pulsée qui assure une meilleure résolution aux forts taux de comptage. Une entrée "Test" permet d'envoyer des impulsions délivrées par un générateur de charges.

Amplificateur et acquisition

L'amplificateur et la mise en forme des signaux est assurée par un amplificateur "SAIP" du type 7039. Les impulsions sont envoyées ensuite dans un codeur d'amplitude du type CT 102 ou CT 103 (Intertechnique). Les spectres sont stockés et visualisés par un bloc d'acquisition BA 163 (Intertechnique). Un interface permet le transfert entre le bloc d'acquisition et le calculateur 'PDP 9" où les spectres peuvent être traités par différents programmes et enregistrés sur bande magnétique.

La fig. 4 montre l'ensemble de la chaine de détection.

Il faut remarquer que nous avons placé près du détecteur les alimentations haute tension et basse tension et surtout l'amplificateur ce qui permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. En effet les cables qui transportent le signal, de l'alvéole "F" où s'effectue l'expérience, à la salle de comptage, collectent beaucoup de bruit et il est donc préférable d'amplifier le plus possible le signal avant de l'envoyer dans ces cables.

Nous allons étudier les conditions de travail et les réglages électroniques qui permettent d'obtenir les meilleurs spectres.

2- RESOLUTION

La résolution de l'ensemble de la chaine de détection dépend du bruit de fond, de l'énergie du photon incident, du taux de comptage, et des réglages électroniques. Nous allons d'abord étudier l'influence du bruit de fond et de l'énergie du photon incident ; pour cela on supposera que le détecteur travaille toujours dans la gamme des taux de comptages faibles.

Résolution en fonction de l'énergie du photon incident et du bruit de fond

Si on approxime un pic à une gaussienne la résolution ou largeur à mi-hauteur (F.W.H.M.) représente aussi une erreur quadratique moyenne sur la mesure de l'énergie de ce pic. On a :

$$(F.W.H.M.)^2 = \sigma^2$$

La résolution totale de la chaine de spectrométrie est fonction de plusieurs contributions dont les erreurs quadratiques s'ajoutent (si elles ne sont pas corrélées). La résolution expérimentale totale peut donc s'exprimer par la formule :

$$W_T^2 = W_D^2 + W_E^2 + W_X^2 \qquad \text{(réf. 21)}$$

W_T est la résolution expérimentale totale mesurée.

W_E est la résolution électronique. C'est la résolution obtenue en envoyant sur l'entrée "Test" du préamplificateur, les impulsions délivrées par un générateur de charges. Cette contribution est due au bruit de l'électronique

associée au détecteur.(en grande partie au bruit de l'étage d'entrée à transitor à effet de champ du préamplificateur). Pour la chaine électronique utilisée, et pour un taux de comptage faible, la résolution électronique est d'environ 120 eV et ne dépend pratiquement pas de l'énergie.

$$W_E^2 = 1{,}44.10^4 \text{ ev}^2$$

W_D est la contribution due au bruit propre du détecteur et à l'incertitude statistique dans le processus de création des charges. La limite théorique inférieure est donnée par la formule :

$$\frac{W_D^2}{(ev)^2} = (2{,}35)^2 . \underset{(eV)}{\epsilon} . \underset{(eV)}{E} . F$$

ϵ est l'énergie moyenne nécessaire à la création d'une paire électron-trou.

F est le facteur de Fano qui exprime l'écart entre la résolution expérimentale du détecteur et la résolution calculée en supposant que le processus de création de charges obéit à une statistique de Poisson.

On utilise les valeurs numériques récentes de la réf. 22.

$$\epsilon = 3{,}8 \text{ eV} \quad \text{à} \quad 77°K$$
$$F = 0{,}08$$

On obtient :

$$\frac{W_D^2}{(eV)^2} = 0{,}167.10^4 . \underset{keV}{E}$$

W_X exprime la contribution supplémentaire due aux différents bruits associés aux conditions expérimentales.

Comparons les résultats obtenus pour la raie Kα du Manganèse (5,9 keV) dans des conditions expérimentales différentes.

La limite théorique de la résolution, c'est à dire la résolution que l'on pourrait atteindre avec un détecteur parfait et avec la chaine électronique utilisée, est de 155 eV pour un photon de 5,9 keV.

La résolution mesurée avec une source de ^{55}Fe (qui émet les X caractéristiques du manganèse) est de 185 eV. Dans ce cas la contribution W_X est due en grande partie au phénomène de microphonie. En effet le détecteur est très sensible aux vibrations produites par l'ébullition de l'azote dans

le cryostat où par les machines environnantes

La résolution mesurée en bombardant une cible de manganèse est de 215 eV. Il s'ajoute alors à la microphonie le bruit créé par la présence de rayonnements de grande énergie (neutrons ou γ) ce qui explique la dégradation de la résolution.

La résolution dépend beaucoup du bruit de fond. Le montage de la fig. 4 qui permet de s'affranchir du bruit collecté par les cables améliore la résolution d'une dizaine d'électron-volt (en moyenne).
La fig. 5 et le tableau I permettent de comparer la limite théorique de la résolution $(W_D^2 + W_E^2)$ à la résolution W_T^2 mesurée dans les conditions expérimentales de l'analyse (cible mince contenant divers éléments et irradiée dans ce cas par des α de 17,5 MeV). Le terme W_X est calculé pour chaque point par la formule :

$$W_X^2 = W_T^2 - (W_D^2 + W_E^2)$$

Tableau I

Raie $K\alpha_1$	E keV	$W_D^2 \times 10^{-4}$	$(W_D^2 + W_E^2) \times 10^{-4}$	$W_T^2 . 10^{-4}$	$W_X^2 . 10^{-4}$
Cl	2,622	0,438	1,878	4,0 ± 0,2	2,1 ± 0,2
K	3,313	0,555	1,995	4,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2
Mn	5,898	0,985	2,425	4,6 ± 0,2	2,2 ± 0,2
Ni	7,477	1,250	2,690	4,9 ± 0,3	2,2 ± 0,3
Zn	8,638	1,44	2,88	6,0 ± 0,5	3,1 ± 0,5
Sr	14,164	2,36	3,80	8,4 ± 0,8	4,6 ± 0,8

Remarques

Les mesures de résolution sont faites pour les raies $K\alpha$ de divers éléments. Or pour les éléments légers (Cl et K) la raie $K\beta$ n'est pas séparée de la raie $K\alpha$. Mais la présence de la raie $K\beta$ n'affecte que très peu la largeur à mi-hauteur de la raie $K\alpha$ car le rapport entre les intensités des raies $K\beta$ et $K\alpha$ est dans ce cas d'environ 10 %.

D'autre part la raie Kα est en réalité constituée de deux composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ dont la séparation en énergie n'est que de quelques eV. pour les éléments légers (Cl,K) mais atteint respectivement 23 eV et 67 eV pour le zinc et le strontium. Ce phénomène introduit une légère surestimation de la résolution pour les raies Kα du zinc et du strontium.

Malgré ces erreurs de mesure il semble que le terme W_X dépende de l'énergie du photon incident pour des énergies supérieures à 10 keV alors que M. Hollstein (réf. 22) ne trouve cette dépendance qu'à partir de 67 keV.

Résolution en fonction du taux de comptage et des réglages électroniques

La résolution de la chaine de détection est fonction du taux de comptage et de la constante de temps de l'amplificateur. La fig. 6 expose les résultats obtenus par la société Schlumberger avec un détecteur et un amplificateur du même type que ceux que nous utilisons.

Pour chaque constante de temps choisie la résolution reste fixe jusqu'à une certaine limite de taux de comptage puis se dégrade très vite. Au dessus de cette limite les pics sont déformés ; en particulier la base du pic s'élargit beaucoup du côté des basses énergies à cause de la collection incomplète des charges dans le détecteur.

Bien que la meilleure résolution soit obtenue pour des constantes de temps importantes (8 µs), nous avons préféré faire un compromis avec le taux de comptage et utiliser une constante de temps de 4 µs. Nous travaillerons toujours dans ces conditions qui permettent d'avoir une bonne résolution à mi-hauteur et à la base des pics et avec un taux de comptage suffisant (500 à 1000 coups/s) pour ne pas avoir besoin de temps d'irradiation trop longs. Les réglages de l'amplificateur SAIP 7039 qui donnent la meilleure résolution sont alors les suivants :

- mise en forme : unipolaire
- sélecteur du taux de comptage sur la position : taux faible
- restitution de la ligne de base : en service
- compensation de pôle zéro : en service

3- ETALONNAGE EN ENERGIE

Le gain de l'amplificateur et la pente de conversion du codeur d'amplitude sont réglés pour avoir environ 20 eV par canal ce qui restreint la partie intéressante du spectre aux 1024 premiers canaux. L'étalonnage en énergie ne pose pas de problème car la linéarité est parfaite dans la zone d'énergie utilisée (de 2 keV à 20 keV). Nous l'avons vérifié au cours de chaque expérience par les spectres des solutions étalons qui donnent une dizaine de pics facilement identifiables et dont le sommet est bien défini, ou par une source qui émet des photons de plusieurs énergies (^{241}Am par exemple).

4- EFFICACITE DU DETECTEUR Si-Li EN FONCTION DE L'ENERGIE DU PHOTON INCIDENT

Il existe deux méthodes pour déterminer l'efficacité d'un détecteur Si-Li (réfs. 13,23 et 24).

La mesure expérimentale de l'efficacité par des sources étalonnées (I.A.E.A. par exemple).

En général ces sources émettent à la fois des γ de grande énergie qui sont utilisés pour l'étalonnage et des X. L'activité en X est alors déterminée par les rapports X sur γ qui sont assez mal connus. D'autre part les sources sont relativement épaisses pour les X et sont recouvertes d'une feuille de polyéthylène ce qui introduit des problèmes d'auto-absorption dans la source et d'absorption dans le polyéthylène. Enfin il n'existe pas, à notre connaissance, de sources étalonnées X d'énergie inférieure à 4 keV. Pour toutes ces raisons cette méthode est imprécise en particulier pour les basses énergies.

Le calcul théorique de l'efficacité du détecteur en fonction du photon incident est donné par la formule :

$$f(E) = \left\{ 1 - \exp(-\mu_d(E).\, X_d) \right\} . \exp\left(-\sum_i \mu_i(E).\, X_i\right)$$

μ_d est le coefficient d'atténuation du silicium.
X_d est l'épaisseur de la zone dépouillée.
μ_i et X_i sont les coefficients d'atténuation et les épaisseurs des différents absorbants.

Le premier facteur exprime la limitation de l'efficacité à haute énergie, introduite par l'efficacité photoélectrique du détecteur (fonction de la profondeur de la zone dépouillée).

Le second facteur exprime les limitations de l'efficacité à basse énergie, introduites par les divers absorbants (fenêtre d'entrée de beryllium, couche d'or, zone morte de silicium).

La mauvaise connaissance des paramètres internes du détecteur et des coefficients d'atténuation rend ce calcul imprécis pour les basses énergies.

Remarque

Nous avons utilisé une méthode d'analyse quantitative par des cibles étalons qui ne nécessite pas la connaissance de l'efficacité du détecteur ; aussi nous n'avons pas cherché à la déterminer avec précision.

5- CHAMBRE D'ANALYSE

La chambre d'analyse est un cube d'aluminium aux dimensions standart. Un collimateur en graphite, placé à l'entrée de la chambre, réduit le faisceau à un diamètre maximum de 5 mm et l'empêche de frapper le porte-cible. La position du porte-cible est réglable de l'extérieur et permet d'analyser successivement 4 cibles différentes sans être obligé de casser le vide. La cible est orientée à 45° par rapport à l'axe du faisceau et on étudie les X émis à 90°.

Un deuxième collimateur en graphite, de 5 mm de diamètre, est placé entre la cible et la fenêtre de la chambre. Son épaisseur est suffisante pour ne laisser passer que les X émis par la cible. On arrête ainsi les X émis par le porte-cible ou par les paroies de la chambre.

Nous pouvons montrer l'influence des collimateurs sur la pureté des spectres en bombardant des matériaux comme le kapton ou le polystyrène. Ces matériaux ne contiennent que des éléments très légers (H,C,O,N) et ne produisent donc pas d'X détectables. Nous devrions obtenir des spectres constitués uniquement de bruit de fond.

La fig. 7 est un spectre de polystyrène (irradié par des α de 50 MeV) réalisé sans les collimateurs. Il comporte de nombreux pics parasites et en particulier les X caractéristiques de l'aluminium, du manganèse, du fer et du cuivre ce qui correspond à la composition du duralumin (porte-cible et support de cible).

Le spectre de kapton (fig. 8) réalisé avec les collimateurs est beaucoup plus pur.

La pureté des spectres dépend également du centrage du faisceau sur la cible.

Le détecteur est placé à l'air libre et est isolé de la chambre d'analyse par une fenêtre mince (en kapton de 25 µm d'épaisseur ou en mylar de 6,7µ m) pour ne pas trop absorber les X de faible énergie. La fenêtre d'entrée du détecteur est séparée de la fenêtre de la chambre par 4,5 mm d'air ce qui constitue une protection aux chocs éventuels et une isolation électrique.

Le détecteur est placé sur une plate forme dont la position est réglable et repérable ce qui permet de se replacer toujours dans les mêmes conditions géométriques au cours d'une même expérience où même d'une expérience à l'autre. Une cage de Faraday, placée immédiatement derrière la chambre, permet éventuellement de mesurer la quantité de charge qui a traversé la cible.

6- FABRICATION DES CIBLES

Cibles minces

Lorsque c'est possible on a intérêt à préparer des cibles très minces pour lesquelles les effets d'auto-absorption des X, de ralentissement des particules incidentes, et les effets secondaires sont très réduits. Pour obtenir des cibles très minces et homogènes à partir de solutions (en général le solvant est de l'eau distillée) nous avons utilisé la méthode de "nébulisation" décrite dans la réf. 36. Le "nébuliseur" fabriqué par le verrier de l'I.S.N. permet de pulvériser la solution à l'aide d'un gaz compressé (air comprimé propre ou mieux azote). On obtient un brouillard très fin qui se dépose sur une membrane support. Cette méthode pourrait être étendue aux suspensions de particules de très faibles dimensions (de l'ordre du µm).

Nous avons utilisé une membrane support la plus mince possible pour apporter une contribution supplémentaire de bruit de fond minimale. Parmi les matériaux généralement employés, (mylar, formvar, kapton, polystyrè carbone, beryllium) nous avons choisi le polystyrène qui présente plusieurs avantages. Il ne contient que très peu d'impuretés d'éléments qui pourraient produire des pics parasites dans le spectre, et il est facile de préparer au laboratoire des feuilles très minces (par exemple par la technique des lamelles de verre plongées dans une solution de polystyrène dans le chloroforme). Nous avons utilisé des membranes d'une épaisseur d'environ 100 μg par cm^2 ce qui est le minimum pour avoir une résistance mécanique suffisante.

La membrane est placée dans un support de cible en aluminium qui laisse libre une surface circulaire d'environ 1 cm de diamètre.

Cibles épaisses

Si le matériau à analyser est sous forme solide on peut directemen et sans préparation en faire une cible si il est parfaitement homogène. Dans le cas contraire il faut d'abord le réduire en poudre par un broyage très fin (grains de dimensions de l'ordre du μm). Nous avons comprimé cette poudre en une pastille d'environ 5 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Deux petites languettes d'aluminium, enrobées dans la pastille, permettent de la maintenir dans un support de cible.

CHAPITRE IV

ANALYSE QUANTITATIVE EN CIBLE MINCE PAR LA METHODE DES CIBLES ETALONS

1- DIFFICULTES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE ABSOLUE DIRECTE

Soit un échantillon à analyser contenant p éléments de numéros atomiques notés : (1,2,...,i,...,j,...,p).

Pour l'élément (j) identifié par une raie X d'énergie E_j on a la relation :

$$N(E_j) = n_j . \sigma(E_j) . f(E_j) . f'(E_j) . Q . \frac{\Omega}{4\pi}$$

$N(E_j)$ nombre d'X détectés dans la raie d'énergie E_j

n_j nombres d'atomes par cm^2 pour l'élément j

$\sigma(E_j)$ section efficace d'émission X pour la raie d'énergie E_j et pour l'élément j

$f(E_j)$ efficacité du détecteur pour un photon d'énergie E_j

$f'(E_j)$ facteur de transmission des différents absorbants placés entre la cible et le détecteur

Q nombre de charges ayant frappé la cible pendant le temps de l'irradiation

angle solide entre la cible et le détecteur

Le nombre d'atomes par cm^2, n_j, est donné par la formule :

$$n_j = \frac{m_j . \mathcal{N}}{S . A_j}$$

m_j masse de l'élément j

S surface totale de la cible

A_j masse atomique de l'élément j

$\mathcal{N}$ nombre d'Avogadro

La masse m_j, de l'élément j, contenue dans la cible s'exprime par la formule :

$$m_j = \frac{4\pi . S}{\Omega . Q . \mathcal{N}} \cdot \frac{A_j . N(E_j)}{\sigma(E_j) . f(E_j) . f'(E_j)} \qquad (1)$$

Cette formule n'est valable que pour les cibles infiniment minces c'est à dire pour lesquelles les corrections d'auto-absorption des X et de ralentissement des particules incidentes sont négligeables.

Il est malheureusement très difficile de connaître certains facteurs avec précision : La mesure de la quantité de charges avec une cage de Faraday devient impossible pour les cibles épaisses dans lesquelles les particules sont totalement arrêtés.

Nous avons déjà vu les difficultés de la détermination de l'efficacité absolue du détecteur et en particulier pour les basses énergies.

Les sections efficaces théoriques ne sont pas en très bon accord avec l'expérience (en particulier pour les raies L). La mesure des sections efficaces d'émission X se heurte également aux difficultés précédentes et les meilleurs résultats sont donnés à 15 % près. D'autre part les résultats sont rares et dispersés pour les énergies de particules incidentes produites par les cyclotrons.

Nous ne ferons donc pas d'analyse absolue directe.

2- PRINCIPE DE L'ANALYSE QUANTITATIVE RELATIVE PAR LA METHODE DES CIBLES ETALONS

La concentration C_j de l'élément j en gramme par gramme de matière s'écrit :

$$C_j = \frac{m_j}{P \quad m_j}$$
$$\Sigma_{j=1}$$

Soient i et j deux éléments contenus dans un même matériau. On a d'après la formule (1)

$$\frac{C_j}{C_i} = \frac{m_j}{m_i} = \frac{A_j \cdot N(E_j)}{\sigma(E_j) \cdot f(E_j) \cdot f'(E_j)} \Big/ \frac{A_i \cdot N(E_i)}{\sigma(E_i) \cdot f(E_i) \cdot f'(E_i)}$$

$$= \frac{A_j \cdot N(E_j)}{A_i \cdot N(E_i)} \cdot \frac{F(E_i)}{F(E_j)} \qquad (2)$$

On définit ainsi le rapport $\frac{F(E_i)}{F(E_j)}$ qui est l'efficacité relative en nombre d atomes de l'élément j par rapport à l'élément i.

En inversant la formule précédente on obtient :

$$\frac{F(E_j)}{F(E_i)} = \frac{C_i}{C_j} \cdot \frac{N(E_j)}{N(E_i)} \cdot \frac{A_j}{A_i} \qquad (3)$$

Cette formule montre que les efficacités relatives peuvent être facilement déterminées expérimentalement par la méthode des cibles étalons. Ces cibles sont constituées de plusieurs éléments dont on connait les rapports des concentrations. Il suffit alors de mesurer le nombre d'X détectés dans les raies correspondantes pour déterminer les quantités $\frac{F(E_j)}{F(E_i)}$

Choisissons un élément de référence nôté (R) et considérons les quantités $\frac{F(E_j)}{F(E_R)}$ on a d'après la formule (2)

$$\frac{F(E_j)}{F(E_R)} = \frac{\sigma(E_j) \cdot f(E_j) \cdot f'(E_j)}{\sigma(E_R) \cdot f(E_R) \cdot f'(E_R)} \qquad (4)$$

L'énergie des raies X provenant d'un même type de transitions (K,L,M...) varie d'une façon continue en fonction du numéro atomique de l'élément considéré. C'est la loi de Moseley exprimée par la formule approximative :

$$E = Cst\ (Z - s)^2$$

Les quantités $\frac{F(E_j)}{F(E_R)}$ ne sont donc fonctions que du type de transition de la raie E_j et du numéro atomique de l'élément j. Nous pouvons nous poser le problème de leur continuité en fonction du numéro atomique Z_j

L'efficacité du détecteur et le facteurs de transmissions des divers absorbants (kapton, air, beryllium) ne présentent pas de discontinuité sensible pour la gamme d'énergie utilisée (E_x supérieure à 2 keV).

Les éléments sont le plus souvent déterminés par une raie particulière d'une transition ; par exemple pour les éléments de numéro atomique supérieur à 24 (chrome) la résolution du détecteur permet de séparer les raies de la transition K en deux composantes Kα et Kβ. Ces éléments sont dosés par la raie Kα qui est la plus intense. Dans ce cas les efficacités relatives sont mesurées uniquement pour la raie Kα et il faut vérifier la continuité des sections efficaces partielles définies par la relation :

$$\sigma(K\alpha) = \Sigma(K).\ \omega_K.\ \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\alpha} + I_{K\beta}} \qquad (5)$$

$\sigma(K\alpha)$ section efficace d'émission pour la raie Kα

$\Sigma(K)$ section efficace d'ionisation de la couche K

ω_K rendement de fluorescence

$I_{K\alpha}$ intensité de la raie Kα

Les sections efficaces d'ionisation de chaque couche (K,L,...) varient de façon continue d'un élément à l'autre (pour une particule incidente donnée et d'énergie donnée).

Les rendements de fluorescence ω_K varient régulièrement d'un élément à un autre.

Par contre les derniers résultats expérimentaux des rapports $\frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}$ montrent une légère discontinuité dans la zone des éléments de numéro atomique voisin de 30 (réfs. 25 et 26). Cependant l'erreur introduite par les interpollations dans cette zone est relativement faible et pourrait être éventuellement corrigée.

La situation est beaucoup plus compliquée lorsqu'on s'intéresse à une composante particulière des raies L (en général les raies Lα). On peut cependant estimer que comme pour les raies K les sections efficaces partielles des raies L varient à peu près régulièrement d'un élément à un autre.

Les quantités $\frac{F(E_1)}{F(E_R)}$ sont donc continues en fonction du numéro atomique

et nous pourrons tracer pour chaque type de transition la couche $\frac{F(E_j)}{F(E_R)}$ en fonction du numéro atomique Z_j. Il suffit de quelques points expérimentaux régulièrement espacés pour déterminer graphiquement les efficacités relatives de tous les éléments.

3- DETERMINATION DES CONCENTRATIONS ABSOLUES

Par la méthode décrite précédemment on ne peut que déterminer le rapprot des concentrations des différents éléments. Cependant il arrive fréquemment que l'on connaisse la concentration d'au moins un élément majeur de la cible (déterminée par l'analyse chimique par exemple). Dans ce cas cet élément de référence permet de déterminer les concentrations de tous les autres éléments par la formule :

$$C_j = C_R \cdot \frac{N(E_j)}{N(E_R)} \cdot \frac{M_j}{M_R} \cdot \frac{F(E_R)}{F(E_j)} \qquad \text{R étant l'élément de référence} \qquad (6)$$

Si ce n'est pas le cas on peut utiliser la méthode dite du "dopant" qui consiste à introduire dans l'échantillon à analyser, un élément de référence en quantité connue. Cette méthode est facile à appliquer lorsque l'échantillon est une solution. Nous avons utilisé cette méthode avec du nitrate de lanthane comme dopant. Le lanthane, peu répandu dans la nature, possède l'avantage de donner des raies qui ont peu de chance d'interférer avec les raies des éléments habituels. Il faut tout de même vérifier que l'échantillon ne contient pas de lanthane en analysant la solution dopée et la solution normale.

4- PREPARATION DES SOLUTIONS ET DES CIBLES ETALONS

Les solutions étalons sont préparées par dissolution dans l'eau distillée de nitrates de divers éléments. Nous avons utilisé les solutions recommandées dans la réf. 27. La concentration de chaque élément, de l'ordre de 0,1 g pour 100 cm^3, est calculée exactement par la pesée du sel.

$$m_j = m_{sel} \cdot \frac{A_j}{A_{sel}} \qquad (7)$$

m_j masse d'élément j présenté dans la solution

m_{sel} masse du sel de l'élément j introduite dans la solution

A_j masse atomique de l'élément j

A_{sel} masse atomique du sel correspondant.

Tableau II

Sel utilisé	Elément j Z_j		m Sel(g)	$\frac{CF_e}{C_j}$	$\frac{A_j}{AF_e}$	$\frac{CF_e}{C_j} \cdot \frac{A_j}{AF_e}$
Solution I						
Na Cl	17	Cl	0,2490	0,6617	0,6348	0,4201
$Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$	26	Fe	0,7230	1	1	1
$Ni(NO_3)_2$, $6H_2O$	28	Ni	0,4726	1,0472	1,0513	1,1009
$Sr(NO_3)_2$	38	Sr	0,2399	1,0059	1,5689	1,5782
$Cd(NO_3)_2$, $4H_2O$	48	Cd	0,2624	1,00448	2,0126	2,1028
$Ba(NO_3)_2$	56	Ba	0,1903	0,9988	2,4592	2,4563
Solution II						
$K(NO_3)$	19	K	0,2582	0,9364	0,7002	0,6556
$Cr(NO_3)_3$, $9H_2O$	24	Cr	0,7773	0,9260	0,9310	0,8621
$Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$	26	Fe	0,6763	1	1	1
$Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$	30	Zn	0,4480	0,9495	1,1705	1,1114
$Sr(NO_3)_2$	38	Sr	0,2380	0,9489	1,5689	1,4887
Solution III						
$Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$	26	Fe	0,7227	1	1	1
$Sr(NO_3)_2$	38	Sr	0,2424	0,9955	1,5689	1,5618
$Pb(NO_3)_2$	82	Pb	0,1843	0,8664	3,7100	3,2143

L'erreur sur les concentrations est négligeable devant les autres erreurs expérimentales.

Les éléments sont choisis pour donner des points régulièrement espacés sur les courbes d'efficacités en raies K et en raies L. On est obligé de partager les différents éléments en trois solutions afin d'éviter les incompatibilités chimiques entre les sels et pour ne pas avoir à traiter des mélanges de pics complexes.

Le tableau II donne la composition des trois solutions et les constantes nécessaires au calcul des efficacités relatives.

Les résultats sont normés par rapport à la raie Kα d'un même élément de référence (le fer), présent dans les trois solutions.

Les cibles étalons correspondantes sont réalisées par nébulisation des solutions sur un support mince en polystyrène (100 $\mu g/cm^2$). Le dépôt de sel ayant une épaisseur très faible, les cibles peuvent être considérées comme infiniment minces et répondent à la formule simplifiée (1).

Ces cibles étalons sont analysées au cours de chaque expérience dans les mêmes conditions géométriques que les cibles de composition à déterminer.

5- CALCULS ET PRESENTATION DES RESULTATS

Les spectres X obtenus en irradiant les cibles étalons avec des particules α de 27,5 MeV sont représentés par les figs.(9)pour la solution I, (10) pour la solution II et (11) pour la solution III.

Les spectres sont très simples et ne posent pas de problème d'identification des pics et il n'y a que quelques cas simples de mélanges de pics.

Le nombre de coups dans chaque pic est mesuré par une intégration directe. L'extraction du bruit de fond se fait en supposant qu'il décroit linéairement.

Dans le but d'améliorer la présentation des résultats et pour observer plus facilement les variations des sections efficaces d'émission X des divers éléments en fonction du type de particule incidente et de sont énergie, il est intéressant de représenter les courbes :

$$\frac{F(E_j)}{F(K\alpha)_{Fer}} \cdot \sigma(K\alpha)_{Fer}$$

Les sections efficaces d'émission pour la raie Kα du fer sont calculée à partir de la formule (5)

$$\sigma(K\alpha) = \Sigma(K) . \omega_K . \frac{1}{1 + \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}}$$

Les sections efficaces d'ionisation $\Sigma(K)$ sont calculées dans le cadre de l'approximation de Born (P.W.B.A.) et à l'aide des tables de Khanderval (réf. 7).

Les valeurs numériques utilisées sont les suivantes :

$\omega_K = 0,347$ (réf. 3)

$\frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}} = 0,134$ (réf. 28)

Pour des particules α de 27,5 MeV on trouve : $\sigma(K\alpha)_{Fer} = 1445$ barn

Le tableau III donne un exemple de calcul pour les spectres précédents (figs. 9,10,11).

La fig. 12 montre l'ensemble des résultats obtenus avec des protons de 16 MeV, ou des particules α de 50 MeV, 27,5 MeV , 17,5 MeV et 9 MeV.

Dans le cas des transition K les efficacités relatives sont calculées pour l'ensemble des raies K(Kα + Kβ) pour les éléments légers (Z inférieur à 24) et pour la raie Kα seulement pour les éléments plus lourds.

Dans le cas des transitions L, les efficacités relatives sont calculées pour l'ensemble des raies L et pour tous les corps.

La fig. 12 montre que l'on pourra analyser les corps légers (de Z = 13 à Z = 40) par les raies K et les corps plus lourds (à partir de Z = 35) par leurs raies L. Les corps très lourds (Z supérieur à 80) pourraient être éventuellement analysés par leurs raies M. Le spectre de la fig. 11 montre en effet que les ections efficaces d'émission X des raies M du plomb sont importantes (du même ordre de grandeur que les raies L).

Tableau III

Élément	Raies utilisée	$N(E_j)$	$\frac{N(E_j)}{N(K\alpha)}$ Fer	$\frac{F(E_j)}{F(K\alpha)}$ Fer	$\frac{F(E_j).\ \sigma(K\alpha)}{F(K\alpha)}$ Fer Fer	
Fe	Kα	27253	1	1	1445	
Sr	Kα	4162	0,1527	0,2385	345	Solution III
	L	1820	0,0668	0,1043	151	
Pb	Lα	3682	0,1351	0,4343	628	
	L	6285	0,2306	0,7413	1071	
	M	10000	0,3670	1,1800	1700	
K	K	64000	2,0053	1,3147	1900	
	Kα	46347	1,4522	1,2519	1809	
Fe	Kα	31916	1	1	1445	Solution II
Zn	Kα	20705	0,6487	0,7210	1042	
Sr	Kα	5710	0,1789	0,2663	384	
Cl	K	47300	1,6848	0,7078	1022	
Fe	Kα	28074	1	1	1445	
Ni	Kα	20600	0,7338	0,8078	1167	Solution I
Sr	Kα	4127	0,1470	0,2320	335	
Cd	L	26200	0,9332	1,9624	2835	
Ba	L	20804	0,7410	1,8202	2630	

Précision de la méthode

En principe cette méthode devrait donner des résultats très précis et il ne peut y avoir d'erreur que sur la mesure du nombre de coups dans les pics . C'est le cas si la statistique est mauvaise, si le bruit de fond est

important où si les pics sont mélangés. Cependant, même dans les cas favorables, les résultats expérimentaux ne sont pas très bons.

Voici par exemple les résultats (tableau III) pour la raie Kα du strontium, présent dans les trois solutions :

solution I : 335 solution II : 384 solution III : 345

Les erreurs peuvent provenir du fait que les cibles ne peuvent pas être considérées comme infiniment minces et qu'il faudrait faire des corrections d'auto-absorption des X. Les concentrations étant relativement importantes il peut se produire des effets inter-éléments. Enfin il y a des possibilités d'erreurs au cours de la fabrication des solutions étalons.

CHAPITRE V

COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DE L'EFFICACITE DE L'ENSEMBLE DETECTEUR PLUS ABSORBANTS

1- PRINCIPE DU CALCUL

Les cibles étalons permettent de mesurer expérimentalement les quantités $\frac{F(E_j)}{F(K\alpha)}_{Fer}$

Ces quantités sont également définies par la relation (4) :

$$\frac{F(E_j)}{F(K\alpha)}_{Fer} = \frac{\sigma(E_j).\ f(E_j).\ f'(E_j)}{\sigma(K\alpha)_{Fer}.\ f(K\alpha)_{Fer}.\ f'(K\alpha)_{Fer}}$$

Si on suppose connues les sections efficaces d'émission X, il est alors possible de connaitre les quantités : $f(E_j).\ f'(E_j)$ qui représentent l'efficacité en fonction de l'énergie de l'ensemble détecteur plus absorbants.

$$f(E_j).\ f'(E_j) = \frac{F(E_j).\ \sigma(K\alpha)_{Fer}}{F(K\alpha)_{Fer}\ \sigma(E_j)} .\ f(K\alpha)_{Fer}.\ f'(K\alpha)_{Fer}$$

D'autre part il est possible de calculer, à partir des coefficients d'atténuation, l'efficacité du détecteur et le facteur de transmission des absorbants placés entre la cible et le détecteur.

Nous allons développer ces calculs ainsi que ceux des sections efficaces.

2- EFFICACITE DU DETECTEUR

L'efficacité du détecteur en fonction de l'énergie du photon incident est calculée par la formule :

$$f(E) = \left[1 - \exp(-\mu_d(E).\ X_d)\right] .\ \exp -(\Sigma_i\ \mu_i(E) .\ X_i)$$

Dans la zone d'énergie utilisée (énergies inférieures à 15 keV) l'efficacité photo-électrique représentée par le premier facteur est voisine de un ; la formule se réduit à

$$f(E) = \exp -(\Sigma_i \mu_i(E).X_i) = \exp - \left[\mu_{Be}(E).X_{Be} + \mu_{Air}(E).X_{Air} + \mu_{Si}(E).X_{Si}\right]$$

Les différents facteurs traduisent les absorptions successivement dans la fenêtre d'entrée, (en beryllium de 12,5 µm d'épaisseur), dans la couche d'or qui constitue la zone P (d'épaisseur évaluée à 100 µg par cm^2), et dans la "couche morte" de silicium (d'épaisseur évaluée à 0,1 µm).

Tous les coefficients d'atténuation sont tirés des sections efficaces photo-électriques théoriques de E. Storm et H.I. Israel (réf. 29).

3- COEFFICIENTS DE TRANSMISSION DES ABSORBANTS PLACES ENTRE LA CIBLE ET LE DETECTEUR : f'(E)

$$f'(E) = \exp - \left[\mu_F(E).X_F + \mu_{Air}(E).X_{Air}\right]$$

Le terme : $\exp - (\mu_F.X_F)$, représente l'absorption par la fenêtre de la chambre d'analyse (en kapton de 25 m d'épaisseur) et le terme : $\exp - (\mu_{Air}.X_{Air})$ l'absorption par l'air (4,5 cm d'épaisseur).

On rappelle que le coefficient d'atténuation d'un mélange est donné par la formule : $= \Sigma_i \mu_i . C_i$

μ_i étant les coefficients d'atténuation des différents constituants et C_i les concentrations de ces constituants.

Les concentrations des constituants du kapton sont calculées à partir de la formule chimique : $(C_{22} H_{10} N_2 O_4)_n$

L'absorption par l'air est calculée pour la composition suivante :

N : 75,5 % O : 23,2 % Ar : 1,3 %

On ne tiendra pas compte des variations de la densité de l'air en fonction de la température et de la pression et on prendra :

densité de l'air = $\rho_o = 1{,}293.10^{-3}$ $g.cm^{-3}$

Le tableau IV donne l'efficacité du détecteur f (E), le facteur de transmission des absorbants, f'(E) et leur produit.

Lorsque deux valeurs sont données pour une même énergie, elles représentent les valeurs maximum et minimum à une discontinuité d'absorption. Il est précisé alors entre parenthèses le type de discontinuité et l'élément responsable.

4- SECTIONS EFFICACES D'EMISSION X THEORIQUES POUR LES RAIES K

Nous nous limiterons aux sections efficaces d'émission X des raies K pour lesquelles la théorie donne de meilleurs résultats et les calculs sont plus simples.

On rappelle la formule (5) donnant les sections efficaces d'émission des raies Kα :

$$\sigma(K\alpha) = \Sigma(K).\omega_K.\frac{1}{1+\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}}$$

Les rendements de fluorescence, (ω_K), sont ceux donnés dans la référence (3) où ω_K est calculé par la formule empirique :

$$\left(\frac{\omega_K}{1-\omega_K}\right)^{1/4} = A + BZ + CZ^3$$

A,B,C étant des constantes ajustées aux meilleures valeurs expérimentales. L'incertitude est faible pour les éléments que nous avons utilisés (Z supérieur à 16).

Les rapports des intensités entre les raies Kβ et Kα sont ceux donnés dans la référence (28). Il s'agit de valeurs ajustées, par la méthode des moindres carrés, aux valeurs expérimentales récentes.

Les sections efficaces d'ionisation de la couche K, Σ_K, sont calculées dans le cadre de l'approximation de Born (P.W.B.A.) et à l'aide des tables de Khanderwal (réfs. 6 et 7).

La section efficace d'ionisation s'exprime par la formule :

$$\Sigma_K = 8.\pi.a_o^2.\frac{z^2}{(Z-0,3)^4.\eta_K}.F_K(\eta_K,\theta_K)$$

Tableau IV

Energie en keV	f(E)	f'(E)	f(E). f'(E)
1,5	0,094	0,033	0,003
* 1,839 (K Si)	0,274	0,147	0,040
	0,118		0,017
2	0,185	0,223	0,041
* 2,206 (M_5 Au)	0,272	0,313	0,085
	0,232		0,073
* 2,291 (M_4 Au)	0,265	0,353	0,093
	0,239		0,084
* 2,743 (M_3 Au)	0,428	0,540	0,231
	0,414		0,223
3	0,499	0,634	0,316
* 3,15 (M_2 Au)	0,540	0,669	0,361
	0,533		0,357
* 3,203 (K Ar)	0,557	0,690	0,385
		0,685	0,381
* 3,425 (M_1 Au)	0,618	0,732	0,452
	0,614		0,449
4	0,723	0,822	0,594
5	0,841	0,905	0,761
6	0,901	0,945	0,851
8	0,956	0,978	0,935
10	0,976	0,989	0,965
15	0,983	0,997	0,980

a_o : rayon de la première orbite de l'atome de Bohr

z : numéro atomique du projectile

Z : numéro atomique de l'atome cible

$$\eta_K = \frac{m_e}{M(Z - 0,3)^2} \cdot \frac{E}{R_\infty}$$

M et E étant la masse et l'énergie du projectile

$$\theta_K = \frac{I_K}{(Z - 0,3)^2 . R_\infty} \quad : \text{ paramètre d'écran}$$

I_K : potentiel d'ionisation de la couche K

Nous avons utilisé les valeurs de I_K données dans la réf. 30.

$F_K(\eta_K, \theta_K)$ est une fonction tabulée

Nous avons réalisé un programme, utilisant comme données les valeurs de :

$$F_K(\eta_K, \theta_K) \ , \ I_K, \ \omega_K \ , \ \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}$$

Ce programme donne directement les sections efficaces d'émission X des raies K, Kα et Kβ, pour tous les éléments excités par des protons ou des particules α et pour toutes les énergies (compatibles avec les possibilités du cyclotron).

5- RESULTATS

La fig. 13 représente le rapport : $\frac{f(E).\ f'(E) \text{ experimental}}{f(E).\ f'(E) \text{ théorique}}$

pour des particules incidentes d'énergies diverses (protons de 16 MeV, α de 50 MeV, 27,5 MeV et 17,5 MeV).

Les résultats expérimentaux sont normés sur la valeur théorique pour la raie Kα du fer (6,4 keV) :

$$f(6,4 \text{ keV}).\ f'(6,4 \text{ keV}) = 0,86$$

Il est difficile de comparer les résultats théoriques et expérimentaux car, pour les énergies faibles, les calculs théoriques sont très imprécis (en particulier pour les absorptions dans la couche d'or et dans la "zone morte" de silicium). Aussi on ne peut pas dire si l'écart constaté pour les éléments

moyens (zinc et strontium) provient du calcul des sections efficaces par l'approximation de Born, ou de l'ajustement arbitraire à la valeur théorique pour la raie Kα du fer.

Remarque : Si les sections efficaces d'émission X, expérimentales ou théoriques, étaient connues avec une plus grande précision, cette méthode pourrait servir à déterminer l'efficacité du détecteur.

CHAPITRE VI

ANALYSE QUANTITATIVE DES CIBLES EPAISSES

1- CORRECTIONS D'AUTO-ABSORPTION DES X ET DE RALENTISSEMENT DES PARTICULES INCIDENTES DANS LA CIBLE

On ne peut pas toujours réaliser des cibles infiniment minces en particulier lorsque l'échantillon à analyser est sous forme solide. Dans ce cas la formule simple (1) n'est alors valable et il faut faire intervenir plusieurs types de corrections.

Les photons de faible énergie sont très rapidement et très diversement absorbés dans la matière. Il faut donc tenir compte des phénomènes d'auto-absorption des X émis à l'intérieur de la cible.

Les particules incidentes se ralentissent et peuvent même être totalement arretées dans la cible. Il faut donc tenir compte de la variation des sections efficaces d'émission X au cours du trajet des particules à l'intérieur de la cible.

Principe du calcul et approximations

Lorsque la cible est homogène, d'épaisseur constante, et de dimensions très supérieures à la dimension du faisceau, l'intensité émise par la cible, pour une raie déterminée d'un élément donné, s'exprime par la formule :

$$\frac{I}{I_o} = \int_o^{x_o} \exp(-\mu x).\, \sigma\left[E(x)\right] dx \qquad (8)$$

I_o est l'intensité qui serait émise par l'échantillon en l'absence d'auto-absorption est de ralentissement des particules. Le terme $\exp(-\mu x)$ exprime l'absorption dans la cible des X émis à la profondeur x.

$\sigma\left[E(x)\right]$ est la section efficace d'émission X de la raie étudiée d'un élément donné, si les particules incidentes ont une énergie E(x) à la profondeur x.

x_o est l'épaisseur totale de la cible.

Le calcul exact est en général très difficile.

En effet il faudrait connaitre les sections efficaces d'émission X (si possible sous une forme analytique) des raies de tous les éléments en fonction de l'énergie des particules. Nous avons vu que ces sections efficaces, théoriques ou expérimentales, sont encore assez imprécises.

D'autre part pour connaitre le ralentissement des particules incidentes, c'est à dire la fonction E(x), il faudrait connaitre la composition, au moins approximative, du matériau à analyser.

Le même problème se pose pour le calcul du coefficient d'atténuation.

Le calcul devient possible pour les matériaux dans lesquels on recherche des traces dans une matrice importante et bien connue (échantillons biologiques par exemple). Dans ce cas on peut considérer que le coefficient d'atténuation ainsi que le ralentissement des particules incidentes sont déterminés uniquement par les éléments de la matrice.

Une autre approximation possible est d'admettre que le matériau à analyser est équivalent, au point de vue absorption des X et du ralentissement des particules chargées, à un matériau constitué d'un seul élément de numéro atomique moyen $\bar{Z}$ défini par la relation :

$$\bar{Z} = \Sigma_j \; Z_j . \; C_j$$

Z_j est le numéro atomique d'un élément j et C_j sa concentration.

Le numéro atomique moyen peut être également déterminé expérimentalement par exemple par la méthode décrite dans la réf. 31. Cette méthode est basée sur l'étude du spectre de diffusion d'une raie X sur le matériau à analyser.

Le coefficient d'atténuation et le ralentissement des particules chargées sont alors calculées pour un matériau de numéro atomique $\bar{Z}$ grace à des interpollations entre les valeurs données par les tables pour des numéros atomiques encadrant la valeur de $\bar{Z}$.

Même en faisant ces approximations le calcul reste compliqué et peu précis en particulier à cause des erreurs sur les valeurs des sections efficaces.

Nous allons prendre un exemple pratique pour comparer les influences de l'auto-absorption des X et du ralentissement des particules incidentes.

Etude sur un exemple pratique

Il s'agit du matériau standart "Orchard leaves", bien représentatif des matériaux biologiques et dont la composition est parfaitement connue. Nous avons comprimé la poudre de feuilles pour en faire une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur et 5 mm de diamètre.

Toutes les approximations décrites précédemment sont ici valables et pour simplifier le calcul on admettra que le matériau est équivalent à un matériau de numéro atomique moyen égal à 8 (oxygène). La masse volumique est d'environ : $1 g/cm^3$

Ralentissement des particules incidentes :

Nous avons utilisé les tables parues dans un rapport du C.E.A. (réf. 32) qui donnent le pouvoir d'arrêt et le parcours moyen dans divers matériaux, calculés à partir de la formule de Bethe.

Soient : E(o) l'énergie des particules incidentes

E(e) leur énergie à une profondeur e

σ(o) et σ(e) les sections efficaces correspondantes pour la raie Kα du fer.

Les sections efficaces sont calculées dans l'approximation de Born par la méthode décrite dans le chapitre V-4

Pour e = 0,1 mm on a les valeurs suivantes :

E(o) = 9 MeV	E(e) = 4,8 MeV	parcours moyen = 0,114 mm
σ(o) = 390 b	σ(e) = 90 b	
E(o) = 30 MeV	E(e) = 28,1 MeV	parcours moyen = 0,887 mm
σ(o) = 1520 b	σ(e) = 1460 b	

Coefficient de transmission des X :

Nous avons calculé les coefficients de transmission des X de diverses énergies et pour l'épaisseur : e = 0,1 mm par la formule :

$$\frac{I}{I_o} = \exp(-\mu e)$$

Raie étudiée	Kα P	Kα Ca	Kα Fe	Kα Zn
Energie en keV	2,015	3,691	6,403	8,638
$\frac{I}{I_o}$	0,004	0,273	0,79	0,90

On remarque que, pour des particules incidentes de grande énergie (30 MeV) et pour des raies X de faible énergie (raies Kα du phosphore et du calcium par exemple), l'influence de l'auto-absorption est beaucoup plus importante que l'effet de la variation des sections efficaces.
D'autre part pour les raies d'un même type de transition de deux éléments de numéros atomiques voisins i et j on a la relation approximative :

$$\frac{\int_o^{x_o} \exp(-\mu_j . x) . \sigma_j(x) . dx}{\int_o^{x_o} \exp(-\mu_i . x) . \sigma_i(x) . dx} \simeq \frac{\sigma_j[E(o)]}{\sigma_i[E(o)]} \cdot \frac{\int_o^{x_o} \exp(-\mu_j . x) dx}{\int_o^{x_o} \exp(-\mu_i . x) dx}$$

Cette relation peut s'expliquer en observant les courbes de sections efficaces de la fig. 2. Si on néglige la correction de ralentissement des particules incidentes on obtient tout de même des résultats quantitatifs assez bons pour les éléments détectés par des raies de faible énergie et des résultats relatifs entre deux ou plusieurs éléments de numéros atomiques voisins.

Toutes nos analyses en cibles épaisses sont faites en négligeant le ralentissement des particules incidentes et ne sont donc valables que dans les cas définis précédemment.

Si on néglige l'influence du ralentissement des particules incidentes devant l'auto-absorption des X la formule (8) devient pour l'élément j :

$$\frac{I}{I_o}_j = \int_o^{x_o} \exp[-\mu(E_j) . x] dx = \frac{1}{\mu(E_j) . x_o} [1 - \exp(-\mu E_j) . x_o)] = T(E_j) \qquad (9)$$

$T(E_j)$ représente l'auto-absorption d'un photon d'énergie E_j dans une cible d'épaisseur x_o ayant un coefficient d'atténuation linéaire $\mu(E_j)$.
x_o est soit l'épaisseur totale de la cible si les particules incidentes la traverse soit le parcours moyen R_o si elles sont arrêtées.

R_o est donné directement dans les tables où il est défini par la relation

$$R_o = -\int_{E(o)}^{o} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} \cdot dE$$

$\frac{dE}{dx}$ est le pouvoir d'arrêt.

En se reportant à la formule (2) on obtient la formule (10) qui donne les concentrations relatives entre les éléments i et j dans le cas de cibles épaisses :

$$\frac{C_j}{C_i} = \frac{m_j}{m_i} = \frac{A_j}{A_i} \cdot \frac{F(E_i)}{F(E_j)} \cdot \frac{T(E_i)}{T(E_j)} \cdot \frac{N(E_j)}{N(E_i)} \qquad (10)$$

Exemple de calcul et précision des résultats

L'analyse de la cible épaisse "Orchard leaves" nous donnera un exemple de calcul ainsi qu'une idée sur la précision et la sensibilité de l'analyse, en comparant nos résultats avec ceux donnés par le "National Bureau of Standarts".

La fig. 14 représente le spectre obtenu en irradiant la cible par des α de 9 MeV.

temps d'irradiation = 60 mn courant moyen $\simeq$ 0,1 nA

Pour simplifier au maximum les caculs nous supposerons que la cible est équivalente, au point de vue de l'absorption des X et du ralentissement des particules chargées, à une cible d'oxygène.
Le parcours moyen est : $R_o = 0,114$ mm
Les coefficients d'atténuation utilisés sont ceux donnés dans la réf. 29.

Pour obtenir une valeur absolue des concentrations des divers éléments il faut se normaliser sur la concentration d'un élément majeur, donnée par le "National Bureau of Standarts". Pour réduire l'erreur nous utiliserons comme référence la somme des concentrations du potassium et du calcium car leurs raies sont très mélangées.

D'après l'équation (10) appliquée au calcul de $\frac{C_K}{C_{Fe}}$ et $\frac{C_{Ca}}{C_{Fe}}$ on

en tire la relation :

$$C_j = (C_k + C_{Ca}) \left(\frac{N.A}{\frac{F}{F(K\alpha)_{Fe}} . T} \right)_j \Big/ \left(\frac{N.A}{\frac{F}{F(K\alpha)_{Fe}} . T} \right)_K + \left(\frac{N.A}{\frac{F}{F(K\alpha)_{Fe}} . T} \right)_{Ca}$$

$$C_{j\ ppm} = \frac{(14700 + 20900)}{26400 + 31400} \cdot \frac{\frac{N(E_j).A_j}{F(E_j)}}{\frac{F(K\alpha)}{Fe} . T(E_j)}$$

Le tableau V donne l'ensemble des résultats.

Tableau V

j	Raie E_j	$N(E_j)$	$\frac{F(E_j)}{F(K\alpha)_{Fe}}$	$T(E_j)$	$\mu(E_j)$	$\frac{N(E_j).A_j}{T(E_j).\frac{F(E_j)}{F(K\alpha)_{Fe}}}$	ppm	ppm NBS
P	Kα + Kβ	16000	200	0,22	690	11250	6900	2100
S	Kα + Kβ	25000	400	0,28	450	6900	4250	
Cl	Kα + Kβ	16000	844	0,33	330	2040	1250	700
K	Kα + Kβ	380000	1200	0,47	240	26400	16200	14700
Ca	Kα + Kβ	536000	1200	0,67	140	31400	19300	20900
Mn	Kα	570	480	0,86	31	76	47	91
Fe	Kα	2800	368	0,87	22	485	300	300
Ca	Kα	300	210	0,92	12	99	61	12
Zn	Kα	200	190	0,94	9,5	73	45	29
Pb	Lα	70	100	0,97	8	150	92	45
Al		traces						0
Cr		traces						2,3
Ni		traces						1,3
Br		traces						10
Si		traces						37

On remarque le pic d'aluminium et une partie du pic du cuivre sont des pics parasites dus, aux bandelettes d'aluminium qui maintiennent la pastille dans le porte-cible, et au porte-cible lui même.

Comme prévu la précision de l'analyse est assez mauvaise et il en sera de même pour toutes les cibles épaisses que nous avons analysées.

En effet l'imprécision est due non seulement aux approximations grossières que nous avons faites (par exemple nous avons négligé l'influence du ralentissement des particules incidentes) mais en plus à plusieurs effets qui se produisent dans les cibles épaisses.

2- CAUSES D'ERREURS SUPPLEMENTAIRES DANS L'ANALYSE QUANTITATIVE DES CIBLES EPAISSES

Sections efficaces secondaires

Lorsque la cible n'est pas infiniment mince il faut tenir compte des réactions secondaires induites par les divers rayonnements qui sont émis à l'intérieur de la cible (réf. 33).

Si l'énergie des particules incidentes est suffisante le rayonnement de bremsstrahlung peut par effet photo-électrique exciter les atomes de la cible et induire une émission X supplémentaire.

Le même phénomène est produit par les électrons. En effet si les atomes légers n'émettent que peu de rayonnement X (car le rendement de fluorescence diminue très rapidement avec le numéro atomique ; par exemple pour l'aluminium $\omega_K \simeq 0{,}03$; pour le carbone $\omega_K \simeq 0{,}003$), par contre les sections efficaces d'ionisation sont néanmoins très importantes pour des particules incidentes de grande énergie et l'émission d'électrons Auger est alors très favorisée.

Les sections efficaces d'émission X en cible épaisse sont donc supérieures aux sections efficaces théoriques ou mesurées en cible mince. Mais l'erreur correspondante apportée dans l'analyse des cibles épaisses est très difficile à apprécier car elle dépend de la nature de la cible.

Effets inter-éléments ou de fluorescence secondaire

Si un élément j émet un X d'énergie E_j supérieure à l'énergie de liaison d'un électron sur une couche interne (couche K par exemple) d'un autre élément noté i, il peut se produire un effet photo-électrique. C'est le phénomène de fluorescence secondaire qui se traduit par l'absorption des X d'énergie E_j et par la création des X caractéristiques de l'élément i. L'erreur introduite dans l'analyse quantitative des éléments i et j est très difficile à apprécier mais elle n'est importante que pour des raies d'énergies E_j et E_i voisines (raies K d'éléments de numéros atomiques voisins par exemple). Cet effet secondaire dépend des quantités relatives des éléments considérés et de la matrice des éléments majeurs. Des calculs tenant compte de cet effet, mais dans le cadre de l'analyse par fluorescence, ont été publiés (réfs. 34 et 35) et il serait possible de les adapter à l'excitation par particule lourde chargée en incluant l'effet de ralentissement des particules incidentes.

Effets d'inhomogénéité et de granulométrie

Il peut arriver que la cible soit constituée de grains de compositions très différentes pour lesquels l'auto-absorption est différente de celle claculée pour une cible constituée uniquement de la matrice des majeurs. D'autre part si les dimensions du faisceau sont faibles devant celles de la cible et si la cible est inhomogène les analyses ne sont alors plus du tout significatives. C'est pourquoi les cibles épaisses doivent être réalisées à partir d'une poudre très fine (grains de dimensions de l'ordre du µm) pour réduire le plus possible les effets d'inhomogénéité.

Remarque : Il existe des méthodes de préparation des échantillons à analyser, destinées à réduire les effets secondaires ou d'inhomogénéité. Le principe général de ces méthodes de préparation est de diluer l'échantillon à analyser dans une matrice très importante et bien connue. Nous verrons que pour des raisons de bruit de fond cette méthode n'est pas souhaitable en excitation par particule lourde chargée.

3- ANALYSE QUANTITATIVE PAR COMPARAISON AVEC DES CIBLES EPAISSES ETALONS

Cette méthode a l'avantage d'éviter les corrections complexes que nous avons étudiées et de tenir compte dans une certaine mesure des effets secondaires.

Il s'agit de déterminer expérimentalement des efficacités par la même méthode que pour les cibles minces (IV.2) mais cette fois directement sur une cible épaisse. Cette méthode n'est évidemment valable que pour la recherche de traces dans une matrice de majeurs bien connue. La cible épaisse étalon doit être constituée de la même matrice de majeurs que l'échantillon à analyser et comporter des traces de quelques éléments en concentrations parfaitement connues.

Par analogie avec la formule (2) on obtiendrait de même des efficacités F' définies par la relation :

$$\frac{C_j}{C_i} = \frac{A_j . N(E_i) . F'(E_i)}{A_i . N(E_i) . F'(E_j)}$$

j et i étant deux éléments à l'état de traces.

Cette méthode de heurte à des difficultés de fabrication des cibles étalons. Il est en effet très difficile d'obtenir des cibles épaisses homogènes et constituées de matériaux de concentrations très diverses. On pourrait utiliser lorsque c'est possible des matériaux standarts dont la matrice des majeurs se rapproche de celle du matériau à analyser (par exemple matériau standart "Orchard Leaves" pour l'analyse des végétaux).

CHAPITRE VII

ETUDE DE LA SENSIBILITE ET COMPARAISON AVEC L'ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

1- LIMITATIONS LIEES AUX PERFORMANCES DE L'APPAREILLAGE

Limitation du taux de comptage

Nous avons déjà vu qu'il est nécessaire de limiter le taux de comptage à environ 500 coups par seconde pour avoir une bonne résolution. Cette limitation restreint beaucoup la sensibilité de détection des traces dans une matrice d'éléments majeurs. C'est le cas de presque toutes les cibles biologiques où on recherche en général des traces d'éléments moyens ou lourds (par exemple fer, zinc, plomb) noyées dans une matrice composée d'une part d'éléments organiques (H,C,O,N) qui contribuent au taux de comptage par leur bresmsstrahlung et d'autre part d'éléments légers (P,S,Cl,K,Ca) qui ont des sections efficaces d'émission X très importantes.

Dans le cas où ce sont des X de faible énergie qui sont responsables de la limitation du taux de comptage, il est possible de diminuer leur contribution en interposant, entre la cible et le détecteur, un absorbant convenablement choisi. L'absorbant permet alors, pour un taux de comptage égal, d'employer un courant plus important et par conséquent d'améliorer la sensibilité pour les éléments traces détectés par des X d'énergie plus grande (donc moins absorbés). Par exemple, nous avons utilisé cette méthode pour l'analyse de l'os où le taux de comptage est essentiellement dû aux X du phosphore et du calcium.

Dans le cas où c'est une raie X, non située au début du spectre, qui est responsable de la limitation du taux de comptage, il est possible de réduire sa contribution par un absorbant sélectif. Il faudrait utiliser alors comme absorbant un élément qui présente une discontinuité d'absorption (K en général) pour une énergie juste inférieure à l'énergie à atténuer. Le coefficient d'atténuation est alors plus important et il permet d'atténuer sélectivement une bande d'énergie.

L'utilisation d'absorbants permet d'augmenter la sensibilité de détection des traces lorsque des éléments majeurs introduisent une limitation de taux de comptage, mais en contrepartie on fait apparaitre par fluorescence les X caractéristiques de l'absorbant et éventuellement de ses impuretés.

Remarque : En utilisant une chaine électronique, spécialement conçue pour être associée à un préamplificateur fonctionnant en contre-réaction opto-électronique pulsée, on pourrait admettre des taux de comptage plus importants.

Limitation du courant

Pour avoir une bonne statistique avec des temps d'irradiation courts on a intérêt à utiliser le courant le plus important possible, compatible avec la limitation du taux de comptage à 500 coups par seconde.

Malheureusement lorsqu'on atteint un courant de l'ordre de 0,5 nA il apparait des pics parasites dans le spectre (les X caractéristiques du porte-cible par exemple, Al, Fe, Mn, Ca). Ce phénomène pourrait être évité si toutes les pièces internes de la chambre d'analyse étaient constituées d'un matériau léger et très pur (graphite ou plastique).

Cette limitation n'intervient pas pour les cibles épaisses pour lesquelles la limitation du taux de comptage oblige à utiliser des courants de l'ordre de 0,1 à 0,3 nA. Mais par contre pour les cibles minces qui ne contiennent que des traces d'éléments détectables, cette limitation réduit beaucoup la sensibilité car il faudrait des temps d'irradiation très longs pour avoir une statistique suffisante.

Le courant étant toujours limité à 0,5 nA environ, il n'y a pas de problème d'échauffement de la cible d'autant plus que l'émittance du faisceau est importante.

Limitation de l'efficacité de l'ensemble détecteur plus absorbants pour les faibles énergies

La sensibilité de détection des raies de faible énergie est limitée en grande partie par le facteur de transmission des absorbants placés entre la cible et le détecteur (fenêtre de la chambre d'analyse et couche d'air).

L'efficacité relative de l'ensemble détecteur plus absorbants n'est que de 5 % pour 2 keV et chûte très rapidement pour les énergies inférieures. La gamme de détection est donc limitée aux éléments de numéro atomique supérieur à 15 en raie K et supérieur à 40 en raie L.

On pourrait placer la tête du détecteur directement dans la chambre d'analyse pour éviter l'absorption par la fenêtre de kapton et par l'air. Dans ces conditions la gamme de détection s'étendrait aux éléments de numéro atomique supérieur à 10 en raie K et supérieur à 30 en raie L. Certains expérimentateurs suppriment même la fenêtre d'entrée du cryostat en beryllium et arrivent alors à détecter des photons de quelques centaines d'eV.

Ces améliorations n'étaient pas intéressantes pour nos expériences et au contraire, nous avons cherché en général à atténuer le plus possible le début du spectre où le bruit de fond et les raies d'éléments majeurs légers sont très importants pour améliorer la sensibilité de détection des raies d'énergie plus importante.

Complexité du spectre

Malgré la bonne résolution du détecteur (Si-Li) les spectres sont parfois assez complexes ce qui rend difficile l'analyse quantitative et même qualitative dans certains cas particuliers.

Par exemple lorsque la statistique est faible on ne peut pas faire de distinction entre les raies K du titane ($K\alpha_1$: 4,510 keV ; $K\beta_1$: 4,931 ke et les raies L du baryum ($L\alpha_1$; 4,467 keV ; $L\beta_1$: 4,828 keV). Le même cas se produit pour les raies Kα de l'arsenic ($K\alpha_1$; 10,543 keV) et Lα du plomb ($L\alpha_1$; 10,549 keV). De même certaines raies L d'éléments moyens peuvent être confondues avec des raies K d'éléments légers.

Ces problèmes, ainsi que ceux des mélanges de pics et de l'extraction du bruit de fond, nécessiteraient un traitement des spectres par un programme spécialement conçu pour les raies X.

Très souvent les mélanges de pics sont constitués par les raies K et Kβ de deux éléments de numéros atomiques voisins (Z et Z+1 ou Z et Z+2 par exemple). Des calculs simples permettent alors dans la plupart des cas de déterminer l'intensité de chaque composante. Nous avons appliqué ce calc

pour résoudre les mélanges des raies K dans les spectres des solutions étalons (voir figs. 9,10 et 11).

Soient : Nα et Nβ le nombre de coups dans les raies Kα et Kβ d'un même élément et Eα et Eβ les énergies de ces mêmes raies. On définit de même : Nα', Nβ', Eα' et Eβ' pour un deuxième élément.
Soit : N la somme des coups dans les raies Kα, Kβ, Kα' et Kβ'. (N est bien connu même lorsque les raies précédentes sont mélangées).

$$N = N\alpha + N\beta + N\alpha' + N\beta'$$

D'après la formule (2) appliquées aux raies Kα et Kβ d'un même élément on a la relation :

$$\frac{N\alpha}{N\beta} = \frac{F\ (E\alpha)}{F\ (E\beta)}$$

En se reportant aux formules (4) et (5) la relation précédente devient :

$$\frac{N\alpha}{N\beta} = \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}} \cdot \frac{f(E\alpha).\ f'(E\alpha)}{f(E\beta).\ f'(E\beta)} = r$$

$\frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}$ est le rapport de branchement entre les raies Kα et Kβ, donné dans la réf. 28.

Remarque : On peut souvent faire l'approximation suivante :

$$r \;\#\!\#\; \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}$$

Si les raies Kα,KβKα' et Kβ' interfèrent il est possible, si on connait une composante, (généralement la raie Kβ de l'élément de numéro atomique le plus élevé est mieux séparée) de déterminer les trois autres. On a par exemple la relation :

$$N\alpha = \frac{N - N\beta'(1 + 1/r')}{1 + r}$$

La présence du pic d'échappement peut compliquer dans certains cas l'analyse des spectres dans la région des faibles énergies (<3 keV). Rappelons brièvement le principe de la création du pic d'échappement :

Lorsqu'un photon, d'énergie E supérieure à la discontinuité d'absorption K du silicium (1,84 keV), arrive dans le détecteur, il peut exciter par effet photo-électrique un atome de silicium. Il peut se produire alors une émission X , principalement de la raie Kα du silicium (1,74 keV). Il existe une probabilité pour que cet X, créé dans le détecteur, s'en échappe, en particulier par la face avant. Dans ce cas on ne recueille plus qu'un signal électrique correspondant à un photon d'énergie E'

$$E' = E - 1{,}74 \text{ keV}$$

Le pic d'échappement est beaucoup moins important pour un détecteur (Si-Li) que pour un détecteur (Ge-Li) car le rendement de fluorescence du silicium est faible ($\omega_K \neq 0{,}05$). Il devient cependant appréciable pour les photons d'énergie légèrement supérieure à 1,84 keV et peut atteindre quelques % du pic de pleine énergie (réfs. 25 et 37).

Lorsque le pic de pleine énergie est très important (correspondant à un élément majeur) le pic d'échappement est alors bien visible et peut se mélanger ou même être confondu avec un pic d'un élément à l'état de trace et réduire sa sensibilité de détection.

Conclusion

Nous avons passé en revue quelques facteurs qui affectent la sensibilité de détection et la précision de l'analyse. Ce sont en général des facteurs communs aux différentes méthodes d'excitation (fluorescence, excitation par électrons ou par particule lourde chargée) et dont l'influence peut être plus ou moins combattue par des améliorations technologiques ou par des traitements mathématiques. Nous allons maintenant étudier les facteurs qui sont propres à l'excitation par particule lourde chargée est essayer de déterminer les meilleures conditions de sensibilité (type et énergie de la particule incidente). Enfin nous comparerons les résultats obtenus en excitation par particule lourde chargée avec ceux obtenus par la fluorescence

2- LIMITATIONS DE LA SENSIBILITE EN EXCITATION PAR PARTICULE LOURDE CHARGEE

La sensibilité dépend essentiellement de deux facteurs : le bruit de fond et les sections efficaces d'émission X.

Influence du bruit de fond

Aux différents bruits d'origine électronique il s'ajoute le bruit propre à l'excitation par particule lourde chargée.

Aux énergies utilisées, une faible partie du bruit de fond est d'origine nucléaire :

Pour les énergies des particules incidentes et pour les raies X utilisées les sections efficaces nucléaires sont très inférieures aux sections efficaces d'émission X ; on peut donc considérer comme négligeable l'émission X des radioéléments fabriqués par des réactions nucléaires. Cependant les réactions nucléaires dans la cible produisent des rayonnements qui peuvent interagir avec le détecteur. Il faut également tenir compte de la diffusion des particules incidentes et des électrons émis par la cible. Les particules chargées sont arrêtées par les différents absorbants placés entre la cible et le détecteur. Bien que l'efficacité du détecteur soit faible pour les rayonnements de grande énergie, les γ et les neutrons interagissent avec le détecteur en produisant des impulsions saturantes qui par leurs rebondissements peuvent contribuer au bruit de fond.

Nous avons fait des essais pour protéger le détecteur des neutrons (par des blocs de paraffine) et de γ (par divers écrans). Nous avons constaté une légère amélioration du rapport pic sur bruit de fond en particulier pour les raies X de grande énergie, c'est à dire dans la zone d'énergie ou le bremsstrahlung devient négligeable.

Nous avons déjà vu que la majeure partie du bruit de fond est due au bremsstrahlung des électrons secondaires et que le bremsstrahlung direct de la particule incidente peut être considéré comme négligeable.

On rappelle que l'énergie maximum que peut céder une particule lourde à un électron libre ou peu lié s'exprime par la formule classique :

$$E_e \text{ max} \approx 4 \frac{m_e}{M} E \text{ incidente} \approx \frac{4}{1838} \frac{E \text{ incidente}}{A}$$

E et M sont l'énergie et la masse de la particule incidente.

L'énergie maximum des électrons secondaires est aussi l'énergie maximum du bremsstrahlung correspondant au ralentissement de ces électrons.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons irradié à des énergies différentes des cibles de corps légers (kapton ou polystyrène) qui donnent des spectres constitués uniquement de bruit de fond

Figure	cible	particule	énergie	E maximum calculée
15	kapton	α	9 MeV	4,9 keV
8	kapton	α	27,5 MeV	15 keV
7	polystyrène	α	50 MeV	27 keV

Les spectres précédents ont une coupure dans le bruit de fond pour des énergies voisines des énergies calculées donc prouvent que le bruit de fond est bien essentiellement du au bremsstrahlung des électrons secondaires.

Remarque : Il est très important de remarquer que le bremsstrahlung est produit par tous les atomes de la cible, même par ceux qui n'émettent pas d'X (éléments très légers, H,C,O,N par exemple). Le rapport pic sur bruit de fond sera donc particulièrement défavorable lorsqu'on recherche des traces dans une matrice importante d'éléments légers. C'est le cas de presque toutes les cibles biologiques.

Influence de l'énergie et du type de la particule incidente

Il est très difficile de faire une étude quantitative comparée entre les sections efficaces d'émission X et le bruit de fond en fonction du type et de l'énergie de la particule incidente car le bruit de fond dépend également de la composition et de l'épaisseur de la cible. On ne peut faire de raisonnement valable que lorsque le bremsstrahlung n'intervient pas. Dans ce cas la sensibilité dépend beaucoup des sections efficaces.

Considérons le cas particulier de la détection de certains éléments par des raies K situées à une énergie plus grande que la coupure dans le bremsstrahlung.
Par exemple la sensibilité de détection serait meilleure pour les éléments lourds (de numéros atomiques supérieurs à 52 et donnant des raies K d'énergie supérieure à 27 keV) en utilisant des particules α de 50 MeV qui donnent des sections efficaces plus importantes que des protons de 12,5 MeV, pour dans les deux cas une coupure dans le bremsstrahlung à 27 keV.

Nous nous limiterons à une étude qualitative expérimentale de la sensibilité en fonction de l'énergie de la particule incidente et pour un seul type de cible.

Nous avons choisi un matériau standart "Orchard leaves" dont la composition est bien connue. Ce matériau contient de nombreux éléments majeurs, mineurs, et traces et est bien représentatif des cibles biologiques. Une cible épaisse est obtenue en comprimant la poudre de feuilles en une pastille d'environ 5 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur.

Les figs. 13,16 et 17 représentent les spectres obtenus en irradiant la cible par des α de 9 MeV, 50 MeV et 27,5 MeV.

Le meilleur résultat est obtenu pour des α de 9 MeV bien que les sections efficaces soient beaucoup plus faibles et diminuent plus rapidement en fonction du numéro atomique. L'amélioration du rapport pic sur bruit de fond est particulièrement sensible lorsque le pic se trouve à une énergie supérieure à l'énergie maximum du bremsstrahlung (5 keV environ pour des α de 9 MeV). C'est le cas, par exemple, des raies K du fer et du manganèse.

Nous n'avons pas pu, avec le cyclotron, faire des expériences à énergie encore plus basse. On obtiendrait certainement des résultats encore meilleurs comme le montrent les expériences de J.A. Cooper (réf. 38) qui a irradié la même cible standart "Orchard leaves" par des particules d'énergie variant de 80 MeV à 2 MeV (figs. 18 a,b,c,d).

Nos expériences sont en accord avec celles de Cooper et prouvent que le rapport pic sur bruit de fond, ainsi que le nombre d'éléments détectés augmentent si on diminue l'énergie des particules incidentes.

Pour ce type de cible il vaut donc mieux utiliser des particules de faible énergie (quelques MeV) qui malgré des sections efficaces assez faibles offrent l'avantage de diminuer le bruit de fond et de le repousser au tout début du spectre où il est facile à atténuer. Les particules de grande énergie donneraient des sections efficaces plus importantes mais cet avantage est réduit à néant par les considérations sur le bruit de fond.

3- COMPARAISON AVEC L'ANALYSE PAR FLUORESCENCE

Rappelons brièvement que l'analyse par fluorescence consiste à induire une émission X par une excitation avec des photons provenant soit d'une source radioactive (X ouγ) soit d'un générateur X.

Les travaux de Cooper, toujours sur la cible "Orchard leaves", vont nous permettre de comparer les spectres obtenus en excitation par particule lourde chargée (fig. 18) avec ceux obtenus par fluorescence en utilisant des photons de diverses énergies (figs. 19 a,b,c).

Il est évident que seule l'excitation par particule de faible énergie (protons de 2 MeV de la fig. 18 D) donne des résultats comparables avec ceux de la fluorescence et permet même d'avoir une bonne sensibilité pour une gamme d'éléments plus importante.

En effet si on utilise une seule source de photons de grande énergie (figs. 19 a et b) la sensibilité est très bonne pour les éléments moyens ($30 < Z < 40$) mais devient faible pour les éléments légers ($Z < 20$). Si on utilise au contraire une source de photons de faible énergie (fig. 19 c, source de ^{55}Fe donnant les X caractéristiques du manganèse) la sensibilité est bonne pour les éléments légers mais il est alors absolument impossible de détecter les éléments moyens ($Z > 24$) par leurs raies K (il est impossible d'induire une émission X d'énergie supérieure à la source excitatrice).

L'excitation par particule lourde chargée (même de grande énergie) peut s'avérer être plus sensible pour les éléments légers que la fluorescence avec une seule source excitatrice de grande énergie. Comme le montre la fig. 20 (réf. 39). La fig. 20 permet de comparer les sensibilités obtenues pour une cible épaisse standart de poterie en excitation par des α de 30 MeV à la fluorescence (générateur X à anticathode de molybdène qui donne des X de 17,478 keV et 19,607 keV).

Cependant l'analyse quantitative est beaucoup plus facile par fluorescence qu'en excitation par particule lourde chargée pour laquelle il faut tenir compte des corrections très complexes de ralentissement des particules incidentes dans la cible ou alors procéder par comparaison avec des cibles étalons.

CHAPITRE VIII

RESULTATS D'ANALYSES

1- POLLUTION ATMOSPHERIQUE

Nous avons analysé un filtre et une solution de pollution provenant du C.E.N.G. La pollution atmosphérique est collectée en aspirant de l'air à travers un papier filtre qui retient les poussières à partir d'une certaine taille. La solution est obtenue en attaquant à l'acide un filtre de pollution.

Le papier filtre employé contient des impuretés (Si, Ca, K, Fe) et il est nécessaire de soustraire leur contribution dans l'analyse du filtre de pollution. Nous avons donc systématiquement analysé les trois cibles suivantes :

a) Une cible de papier filtre propre (notée F)
b) Une cible de filtre de pollution (notée F + P)
c) Une cible mince obtenue par nébulisation de la solution sur un support de polystyrène (notée SF + SP)

Les figs. 21(a,b,etc) representent les spectres obtenus en irradiant les cibles précédentes par des α de 9 MeV.

Le tableau VI montre l'ensemble des résultats des analyses faites avec des particules α de diverses énergies.

Afin de comparer facilement les résultats entre eux les concentrations sont données en unités arbitraires et en prenant comme référence la concentration de l'élément majeur, le cuivre, posée égale à 1000.

Analyse de la solution

En vue de mesurer les concentrations absolues des divers polluants, nous avons utilisé la méthode dite du "dopant". La solution est dopée au nitrate de lanthane à raison de 540 μg par cm^3. Cette concentration est choisie pour que les pics du dopant soient du même ordre de grandeur que les pics des

Tableau VI

ANALYSES DES FILTRES

F	F+P	P	F	F+P	P	F	F+P	P	F	F+P	P	P_{moyen}	C en $\mu g/m^3$ par m
4650	4650	0	3560	3560	0	4250	4250	0	6400	6400	0	0	0
0	223	223	0	137	137	0	227	227	0	208	208	199	5,7
0	95	95	0	82	82	0	90	90	0	63	63	83	2,0
435	527	92	330	425	95	307	572	265	384	392	-	112	2,5
2170	2590	420	1845	2630	785	1620	3040	1420	1570	2310	740	840	22
75	205	130	105	191	86	77	138	61	66	199	133	102	2,7
0	1000	1000	0	1000	1000	0	1000	1000	0	1000	1000	1000	26
0	43	43	0	46	46	0	35	35	0	48	48	43	1,1
0	21	21	0	11	11	0	29	29	0	12	12	18	0,5
0	111	111	0	110	110	0	90	90	0	89	89	100	2,6
α (1) 17,5 MeV			α (2) 17,5 MeV			α 50 MeV			α 9 MeV				

ANALYSES DE LA SOLUTION

SP + SF	SP + SF	SP + SF	$C_{\mu g/m^3}$	SP + SF	$C_{\mu g/m^3}$	moyenne	écart-type
0	0	0	0	0	0	0	
142	141	199	5,2	180	4,4	168	25
286	276	277		260		275	10,6
71	58	60		41		58	11
335	260	269		230		274	12
56	51	48		46		50	3,8
1000	1000	1000	26	1000	24,5	1000	
22	15	10	0,3	4	0,1	13	6,6
0	0	425		450			
44	46	-	-	-			
α (1) 17,5 MeV	α (2) 17,5 MeV	α 27,5 MeV		α 9 MeV			

éléments majeurs de la solution d'origine. Dans ces conditions l'erreur statistique sur les pics du dopant reste relativement faible et on n'introduit pas de limitation supplémentaire du taux de comptage.

La concentration de l'élément (j), en g par cm^3 de solution : C_{S^j}, est donnée à partir des concentrations en unités arbitraires : C_j, par la formule :

$$C_{S^j} = 540. \frac{C_j}{C_{lanthane}}$$

La mesure du volume d'air aspiré à travers le filtre permet de remonter de la concentration dans la solution à une concentration correspondante C_{Air^j} donnée en µg par m^3 d'air :

$$C_{Air\ j} = C_{S\ j} \cdot \frac{\text{Volume de la solution}}{\text{Volume d'air aspiré}}$$

On obtient finalement :

$$C_{Air\ j} = 11 \frac{C_j}{C_{lanthane}} \quad \text{en µg par } m^3 \text{ d'air}$$

On rappelle que la solution de pollution contient également les éléments présents dans le filtre propre (Si,K,Ca,Fe) ; d'autre part il ne faut pas tenir compte des résultats de l'analyse du chlore car l'attaque du filtre de pollution est faite à l'acide chlorhydrique ou perchlorique. Donc seules les concentrations en µg par m^3 d'air des éléments : S,Cu,Zn,Br,Pb ; sont significatives. Ces concentrations ne sont données que pour les expériences à 27,5 MeV et 9 MeV pour lesquelles nous avons analysé la solution dopée.

La meilleure sensibilité, pour les éléments moyens, est obtenue pour 17,5 MeV. Pour cette énergie on a un compromis entre le bruit de fond et les sections efficaces d'émission X. En effet, à énergie plus faible (9 MeV par exemple), les sections efficaces décroissent très vite en fonction du numéro atomique de l'élément excité, et bien que le bruit de fond soit plus faible, elles sont insuffisantes pour permettre l'analyse des éléments moyens (zinc et brome par exemple). A énergie plus élevée (27,5 MeV), bien que les sections efficaces soient alors plus importantes, les pics des éléments précédents

sont noyés dans le bruit de fond.

Analyse des filtres

Les filtres étant des cibles épaisses il ne faut pas s'attendre à des résultats quantitatifs précis. Les corrections de cible épaisse seraient très difficiles à établir car le dépôt de pollution est constitué de grains de tailles et de compositions différentes.

Pour soustraire la contribution des éléments du filtre dans l'analyse du filtre de pollution, nous avons fait une normalisation sur la raie K du silicium en supposant que la pollution n'en contient pas, ou peu. La mesure de la quantité de charges par la cage de Faraday est imprécise car le faisceau est très absorbé par la cible. Il vaut donc mieux, dans ce cas, ne pas utiliser cette autre méthode possible de normalisation.

En dehors des effets de cible épaisse la dispersion des résultats provient également de l'inhomogénéité de la cible. Les dimensions du faisceau sont petites devant celles de la cible et il est possible que sa composition varie suivant la position de l'impact.

Pour donner un ordre de grandeur des concentrations des divers polluants dans l'atmosphère nous avons fait une moyenne des résultats. La concentration de référence utilisée est celle du cuivre, déterminée par l'expérience sur la solution dopée, soit 26 μg par m^3.

Conclusion

Nous constatons que l'accord est assez mauvais entre la solution et le filtre de pollution. Il faut supposer que la solubilisation de certains éléments est incomplète (c'est le cas du fer et des éléments moyens).

Malgré toutes ses imperfections cet exemple montre que contrairement aux autres méthodes classiques d'analyse, l'analyse par émission X permet de déterminer les concentrations de tous les éléments (de numéro atomique supérieur à 13) en une seule expérience. Par exemple l'analyse par activation neutronique ne permettrait pas d'analyser le plomb. Le soufre et le chlore ne sont pas facilement dosés par l'analyse par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique.

2- AUTRE EXEMPLE D'ANALYSE DE POLLUTION

Nous avons analysé de la poussière de couleur verdâtre qui se dépose sur le sol d'un quartier de Grenoble. Le matériau est broyé grossièrement puis comprimé en une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur et 5 mm de diamètre.

Comme pour toutes les autres cibles épaisses nous n'avons pas fait les corrections de ralentissement des particules incidentes au cours de leur trajet dans la cible. Nous n'avons tenu compte que de l'auto-absorption des X en supposant que la cible est équivalente à un matériau de numéro atomique égal à 8 (oxygène), ce qui correspond à une profondeur de pénétration de :

0,114 mm pour des α de 9 MeV
0,76 mm pour des α de 27,5 MeV

La fig. 22 représente le spectre obtenu en irradiant la cible par des α de 27,5 MeV.

Le tableau VII permet de comparer les résultats obtenus pour les expériences faites avec des α de 9 MeV et des α de 27,5 MeV. Les concentrations des éléments sont données en unités arbitraires et sont normées par rapport à la concentration, (posée égale à 1000), du baryum qui est l'élément majeur.

On rappelle qu'il ne faut pas s'attendre à des résultats précis et reproductibles avec les approximations que nous avons faites. Seules les concentrations relatives entre deux éléments de numéros atomiques voisins peuvent être prises en considération.

Tableau VII

Elément	Raie utilisé	C,α 27,5 MeV	C,α 9 MeV
16 S	Kα + Kβ	304	250
20 Ca	Kα + Kβ	211	202
24 Cr	Kα	300	390
26 Fe	Kα	47	63
28 Ni	Kα	11	26
30 Zn	Kα	15	34
38 Sr	Kα	11	16
56 Ba	Lα	1000	1000

3- ANALYSES DE POTERIES

L'analyse par émission X, qui permet de détecter presque tous les éléments en une seule expérience et dans une grande gamme de concentrations, peut trouver des applications en archéologie. Par exemple, la provenance d'une poterie peut être déterminée par sa composition et en particulier par les concentrations des éléments mineurs et traces.

Pour tester les possibilités dans ce domaine, nous avons analysé une cible de poterie de composition connué (déterminée par le laboratoire de spectrométrie de masse à étincelles du C.E.N.G.). Cette cible, fabriquée au C.E.N.G., se présente sous la forme d'une pastille mince constituée d'un mélange de poudre de poterie et de graphite qui sert de liant et améliore la conduction thermique.

La fig. 23 représente le spectre obtenu en irradiant cette cible par des α de 27,5 MeV.

La sensibilité est très mauvaise. Seuls sont détectés les éléments de concentrations supérieures à environ un pour mille. Ce type de cible est le cas le plus défavorable où la sensibilité de détection des traces est limitée à la fois par le bremsstrahlung de la matrice des éléments majeurs et par le taux de comptage des X émis par ces mêmes éléments. En effet les éléments majeurs de la poterie (Si,K,Ca,Ba,Fe) émettent beaucoup d'X qui sont en plus répartis surtout le spectre ce qui ne permet pas de les atténuer sélectivement (comme dans le cas du calcium pour l'analyse de l'os).

Scott, Perry et Brady (réf. 39) ont irradié par des α de 30 MeV, une cible standart de poterie de composition voisine de la nôtre. Ils obtiennent une sensibilité identique (fig. 24).

Nous avons également fait des essais d'analyse sur une cible mince préparée par nébulisation d'une solution. Mais la méthode de dissolution de la poterie dans l'acide introduit des éléments majeurs comme le soufre et le chlore qui aggravent les difficultés. Aussi nous avons obtenu une sensibilité encore moins bonne que pour la cible épaisse précédente.

4- ANALYSE D'OS

Nous avons analysé une poudre d'os humain, obtenue par calcination et broyage. Cette poudre est comprimée en une pastille aux dimensions habituelles (1 mm d'épaisseur et 5 mm de diamètre).

La fig. 25 représente le spectre obtenu en irradiant la cible par des α de 9 MeV.

Une feuille d'aluminium de 15 μm d'épaisseur est placée entre la cible et le détecteur pour diminuer la contribution très importante au taux de comptage des raies K du calcium et pour améliorer la sensibilité de détection des éléments moyens ou lourds. L'absorbant permet, à taux de comptage égal, d'employer un courant cinq fois plus important et de gagner, par rapport au pic du calcium, un facteur cinq environ pour les pics des éléments moyens (fer, cuivre, zinc). Mais en contrepartie on fait apparaître par fluorescence les X caractéristiques de l'aluminium et éventuellement de ses impuretés. On risque également en augmentant le courant de faire apparaître des X parasites (ceux du porte cible par exemple). C'est pour quoi il n'est pas certain que les X d'éléments comme le fer, le cuivre ou le manganèse proviennent uniquement des constituants de l'os.

Comme d'habitude nous n'avons fait que les corrections d'auto-absorption des X dans la cible et d'absorption dans la feuille d'aluminium. La normalisation sur le pic du calcium (qui représente une concentration de l'ordre de 20 % en g. par g. d'os) permet de donner un ordre de grandeur des concentrations des divers éléments.

En plus des éléments majeurs : phosphore et calcium, nous avons détecté du cuivre et du fer qui représentent des concentrations de l'ordre de 500 p.p.m., et divers éléments (chrome, manganèse, nickel, zinc, strontium) en concentrations de l'ordre de 100 à 50 p.p.m.

CHAPITRE IX

CONCLUSION

Les sections efficaces d'émission X, en excitation par particule lourde chargée et de grande énergie étant importantes (jusqu'à plusieurs milliers de barns) on pouvait s'attendre à de bonnes sensibilités de détection. En effet si on irradie des cibles idéales (cibles minces ne contenant que quelques éléments en quantités comparables), on arrive effectivement à détecter de très faibles quantités (réfs. 19 et 20). Mais lorsqu'il s'agit de détecter des traces dans une matrice importante la sensibilité est alors énormément réduite par le bruit de fond et en particulier par le bremsstrahlung des électrons secondaires. Dans ce cas les particules de la gamme d'énergie des cyclotrons ne sont alors plus du tout intéressantes et on obtient de meilleurs résultats avec les particules d'énergie de l'ordre du MeV fournies par des accélérateurs électrostatiques du type Van De Graaff (réf. 18). L'analyse par émission X induite par particule lourde chargée et de grande énergie est beaucoup mieux adaptée à la micro-analyse, c'est à dire à l'analyse des éléments majeurs d'un échantillon de très petite dimension, qu'à l'analyse de traces. Cependant l'analyse quantitative reste compliquée car il faut tenir compte des corrections de ralentissement des particules incidentes ou procéder par comparaison avec une cible de référence. C'est pourquoi l'analyse par fluorescence, plussimple, souvent plus sensible, et surtout beaucoup moins onereuse est en général plus intéressante.

Références

1) J.H. Mc GUIRE. Phys. Rev. A5 (1972) p. 1971

2) R.W. FINK, R.C. JOPSON, H. MARK, C.D. SWIFT. Reviews of Modern Physics 38 (1966) p. 513

3) W. BAMBYNEK et al. Reviews of Modern Physics 44 (1972) p. 716

4) Inner shell ionization phenomena and future applications CONF-720404 p. 346

5) Bulletin of the USSR Academy of Sciences (Physical Series) 36 n° 2

6) E. MERZBACKER, H. LEWIS. Encyclopedia of Physics (Springer-Verlag, Berlin) 34 (1958) p. 166

7) G.S. KHANDELWAL, B.H. CHOI, E. MERZBACKER. Atomic Data 1 (1969) p. 103

8) B.H. CHOI, Phys. Rev. A4 (1971) p. 1002

9) G. BASBAS, W. BRANDT, R. LAUBERT, Phys. Rev. A7 (1973) p. 983

10) J.D. GARCIA, E. GERJUOY, J.E. WELKER, Phys. Rev. 165 (1968) p. 66

11) J.D. GARCIA. Phys. Rev. A1 (1970) p. 1402 et p. 280
A4 (1971) p. 955

12) R.C. BEARSE, D.A. CLOSE, J.J. MALANIFY, C.J. UMBARGER. Phys. Rev. A7 (1973) p. 1269

13) R.L. WATSON, C.W. LEWIS, J.B. NATOWITZ. Nuclear Physics A154 (1970) p. 561

14) G.A. BISSINGER et al. Phys. Rev. A1 (1970) p. 841

15) G.A.BISSINGER, S.M. SHAFROTH, A.W. WALTNER. Phys. Rev. A5 (1972) p. 2046

16) S.M. SHAFROTH, G.A. BISSINGER, A.W. WALTNER. Phys. Rev. A7 (1973) p. 566

17) T.B. JOHANSSON, R. AKSELSSON, S.A.E. JOHANSSON. Nuclear Instruments and Methods 84 (1970) p. 141

18) F.C. YOUNG, M.L. ROUSH, P.G. BERMAN. International Journal of Applied Radiation and Isotopes 24 (1973) p. 153

[9] R.L. WATSON, J.R. SJURSETH, R.W. HOWARD. N.I.M. 93 (1971) p. 69

[10] R.G. FLOCCHINI, P.J. FEENEY, R.J. SOMMERVILLE, T.A. CAHILL. N.I.M. 100 (1972) p. 397

[11] M. HOLLSTEIN. N.I.M. 82 (1970) p. 249

[12] IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. NS 17 n° 3 p. 187

[13] R.J. GEHRKE, R.A. LOKKEN. N.I.M. 97 (1971) p. 219

[14] J.L. CAMPBELL, L.A. Mc NELLES. N.I.M. 101 (1972) p. 153

[15] V.W. SLIVINSKY, P.J. EBERT. Phys. Rev. A5 (1972) p. 1581

[16] S.I. SALEM, T.H. FALCONGR. Phys. Rev. A6 (1972) p. 2147

[17] Rapport interne Strasbourg CRN - LPNIN 7202

[18] P.V. RAO, M.H. CHEN, B. CRASEMANN. Phys. Rev. A5 (1972) p. 997

[19] E. STORM, H.I. ISRAEL. Nuclear Data Tables A7 (1970)

[20] J.A. BEARDEN, A.F. BURR. Reviews of Modern Physics 39 (1967) p. 125

[21] H. KUNZENDORF. N.I.M. 99 (1972) p. 611

[22] C.F. WILLIAMSON, J.P. BOUJOT, J. PICARD, Rapport C.E.A. - R 3042 (1966)

[23] C.W. LEWIS, R.L. WATSON, J.B. NATOWITZ. Phys. Rev. A5 (1972) p. 1773

[24] R.P. GARDNER, D. BETEL, K. VERGHESE. International Journal of Applied Radiation and Isotopes 24 (1973) p. 135

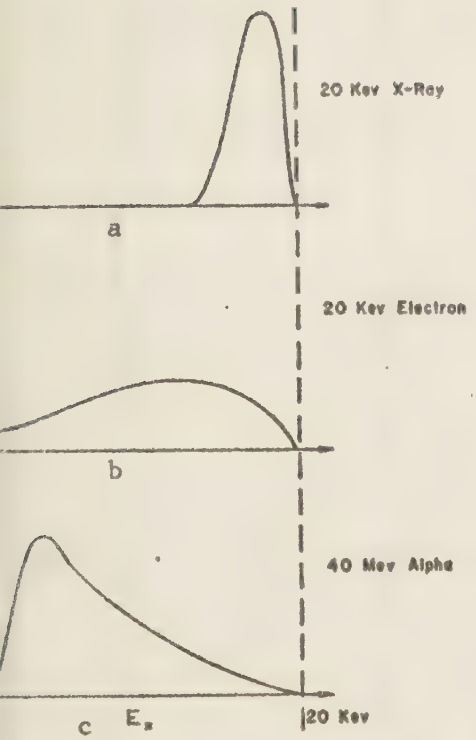
[25] M. QUINTIN et al. Analusis 2 (1973) p. 516

[26] R.K. JOLLY, H.B. WHITE. N.I.M. 97 (1971) p. 103

[27] R.E. WOOD, P.V. RAO, O.H. PUCKETT, J.M. PALMS. N.I.M. 94 (1971) p. 245

[28] J.A. COOPER. N.I.M. 106 (1973) p. 525

[29] SCOTT K. PERRY, F.P. BRADY. N.I.M. 108 (1973) p. 389



ajor contributions to X-ray backgrounds vs exciting source.

1 : Forme du bruit de fond en excitation
a) par photons
b) par électrons
c) par particule lourde chargée

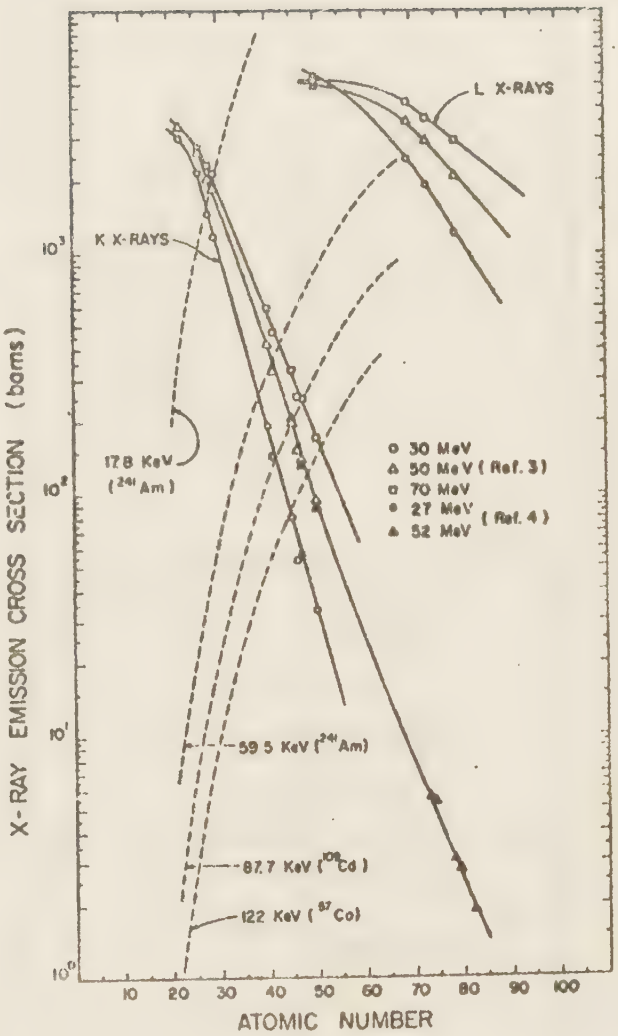


Fig. 1. Alpha particle X-ray emission cross sections. The dashed curves are the K X-ray emission cross sections for photoelectric-induced emission by photons of energies corresponding to those of commonly used photon fluorescence sources.

Fig. 3 : Sections efficaces d'émission X en excitation par α

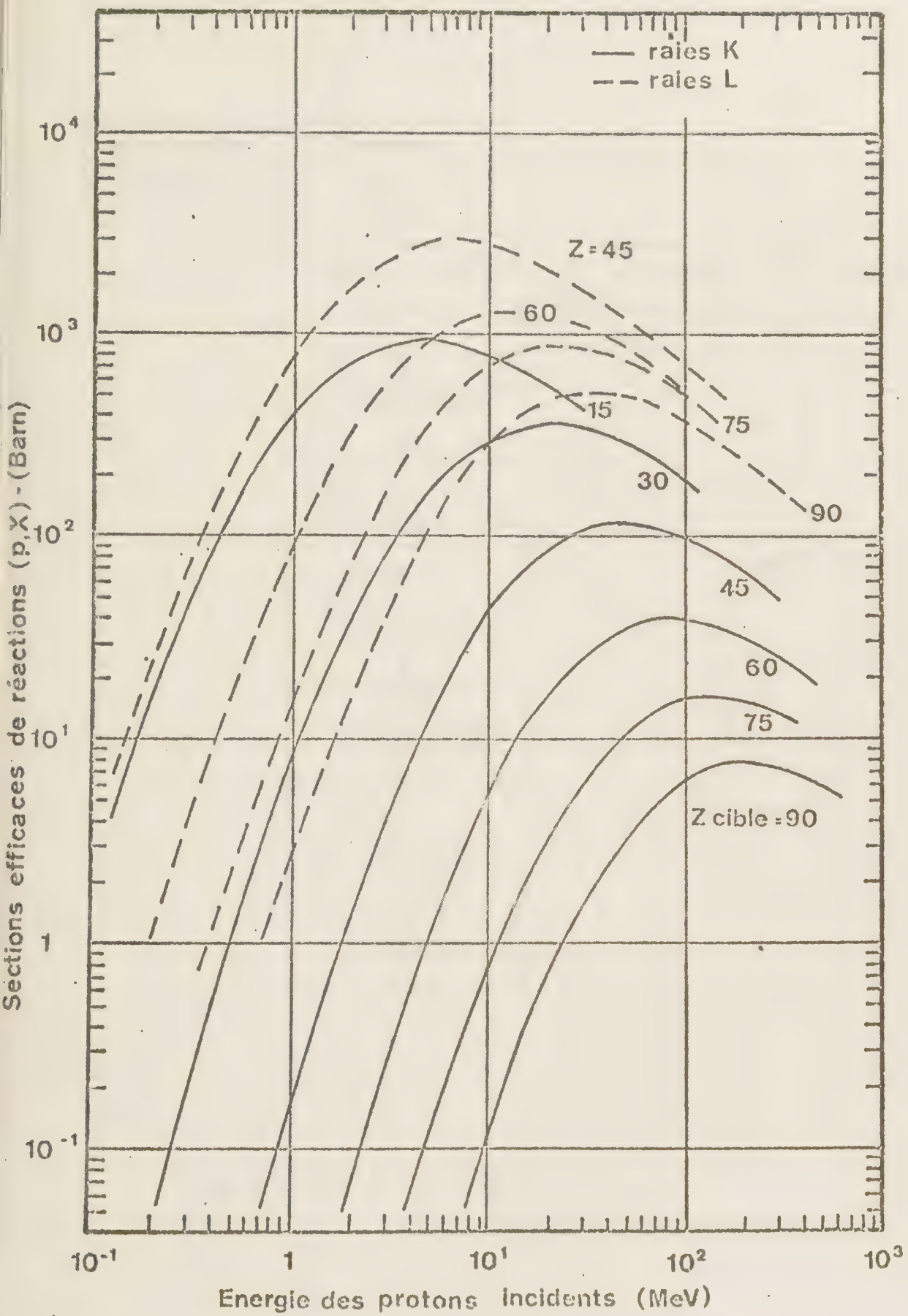


Fig. 2

Sections efficaces d'émission X en excitation par protons

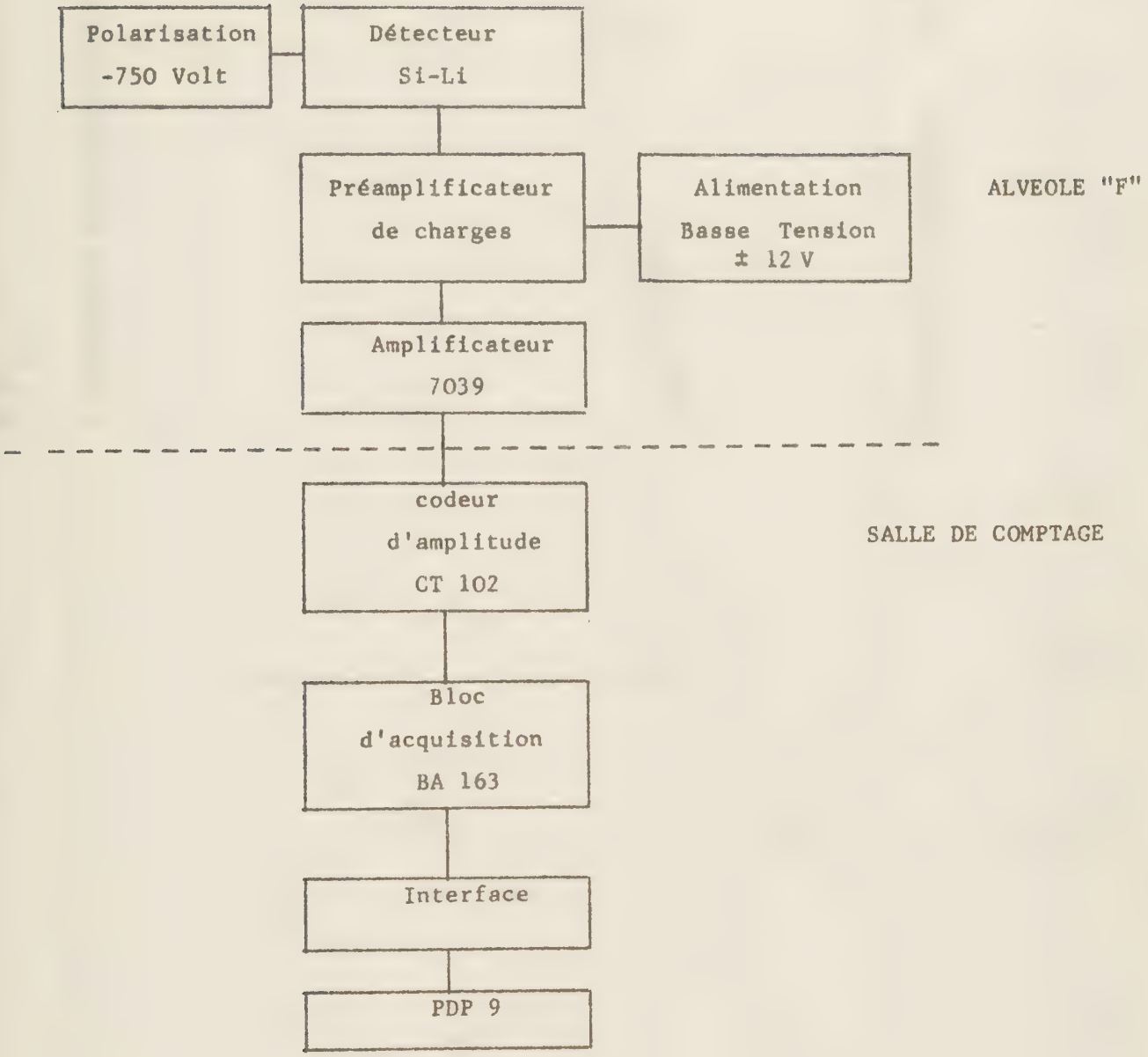
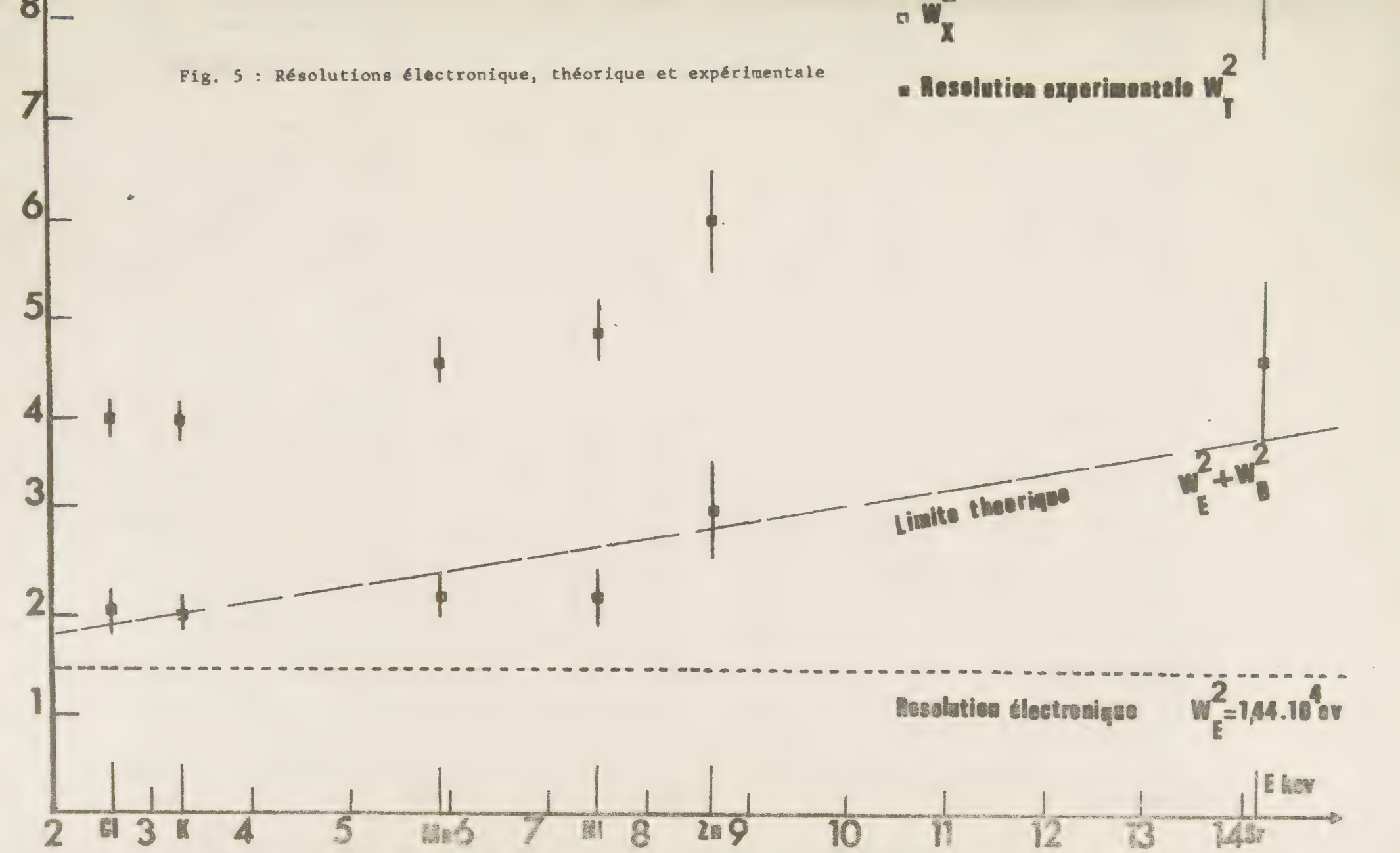


Fig. 4 : Chaine d'analyse

Fig. 5 : Résolutions électronique, théorique et expérimentale



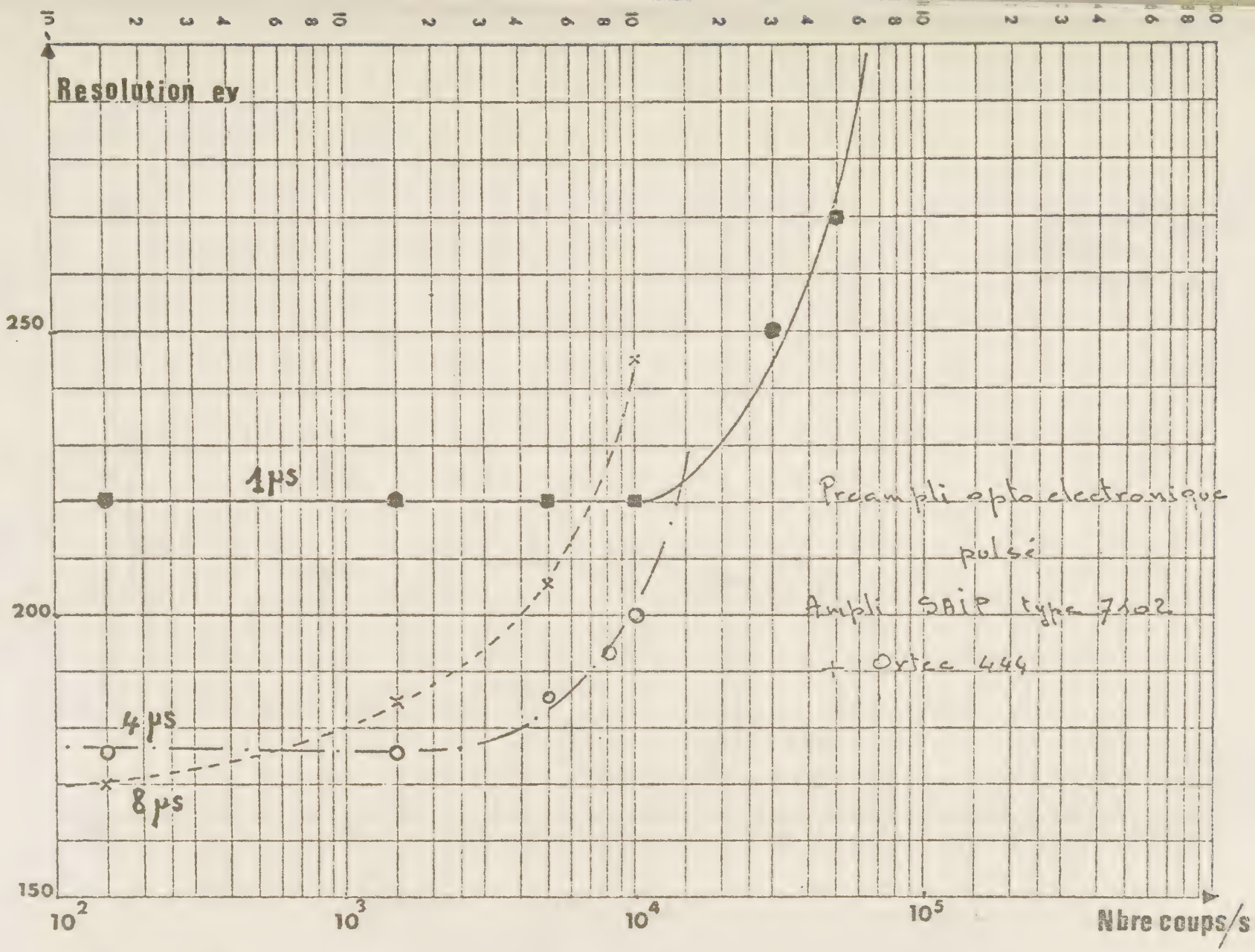


Fig. 6 : Variation de la résolution en fonction du taux de comptage pour différentes constantes de temps.

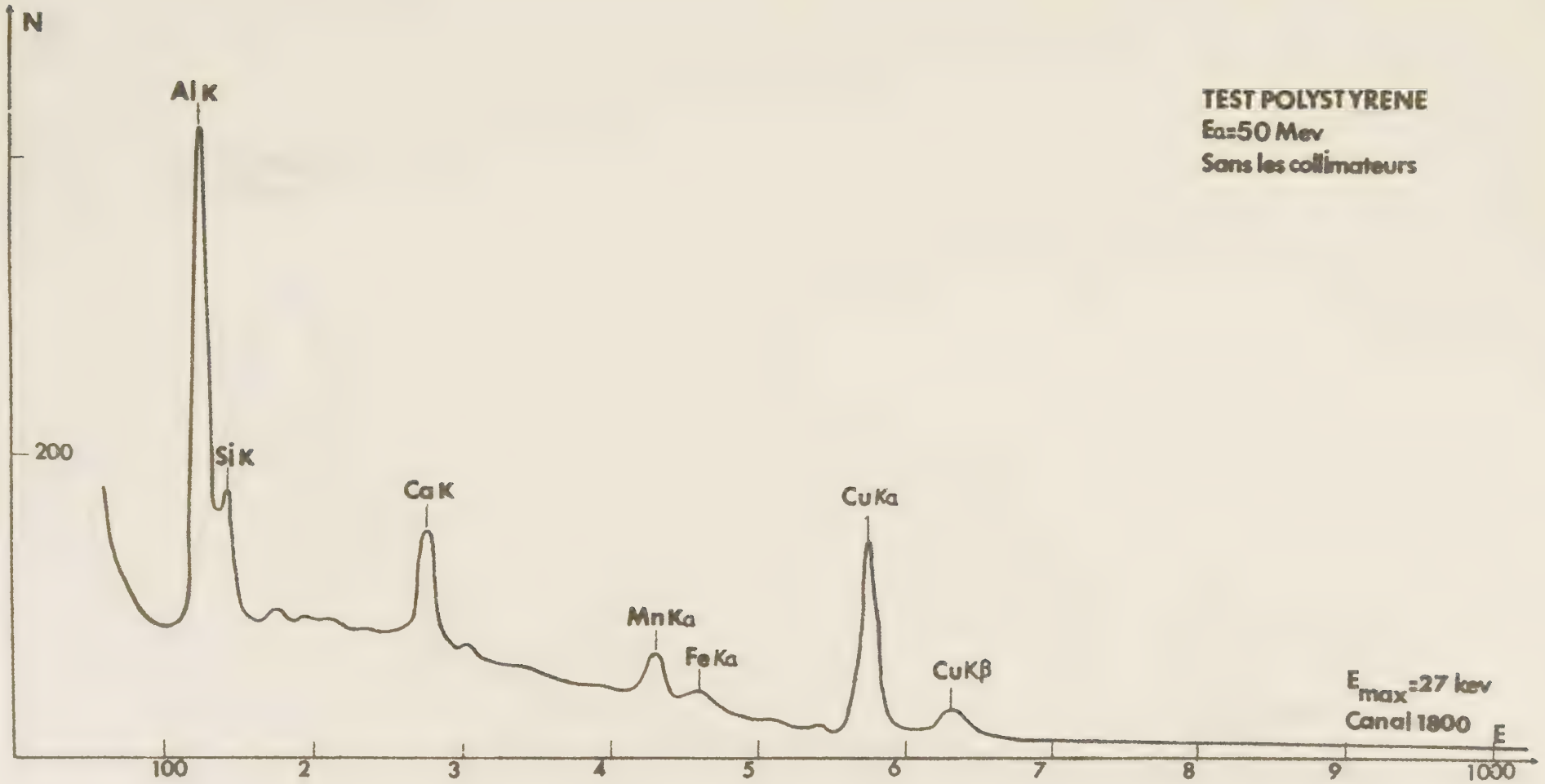

N
200
Al K
Si K
Ca K
Mn Kα
Fe Kα
Cu Kα
Cu Kβ
TEST POLYSTYRENE
Eα=50 Mev
Sans les collimateurs
E max=27 kev
Canal 1800
E
100
2
3
4
5
6
7
8
9
1000

Fig. 7

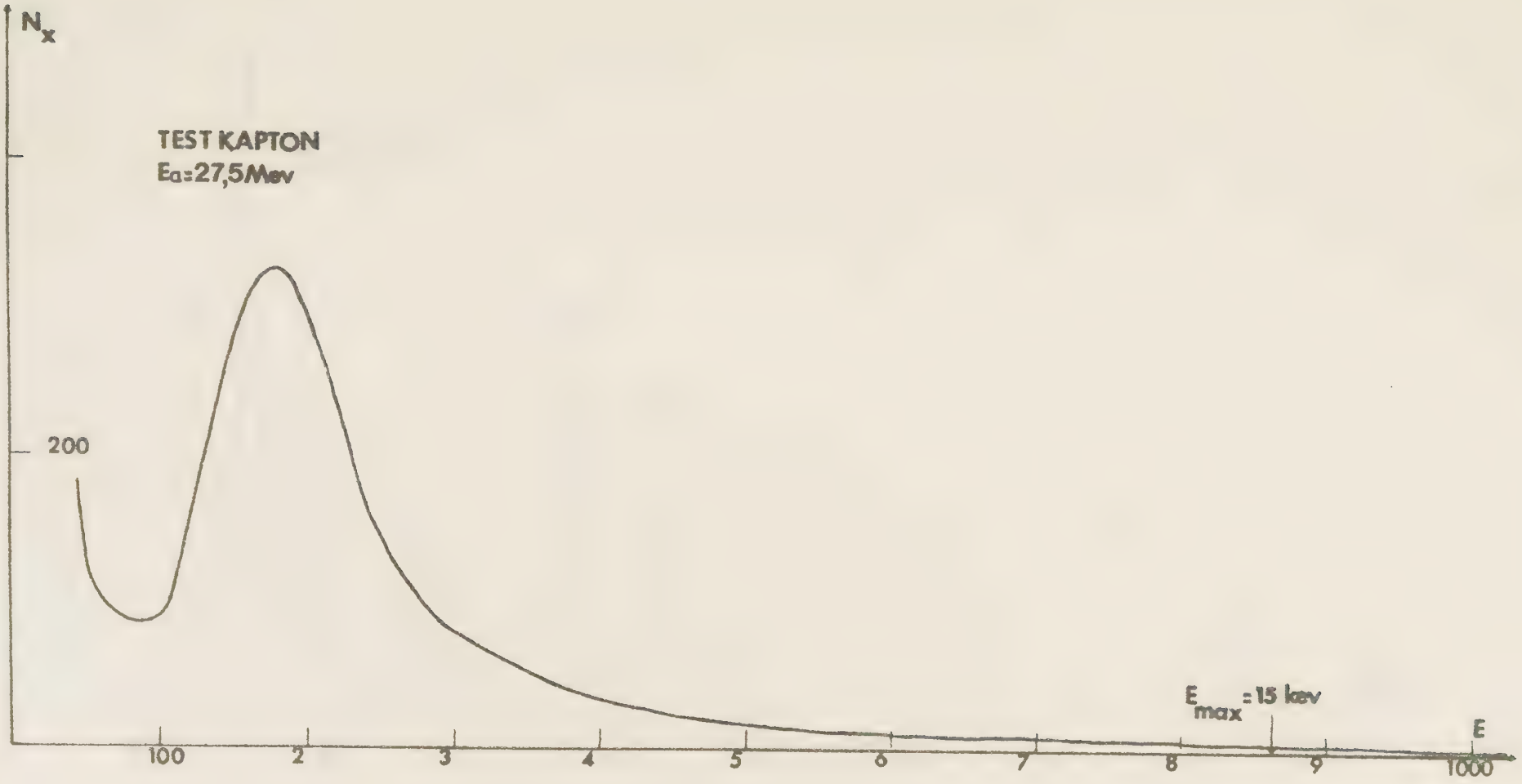


Fig. 8

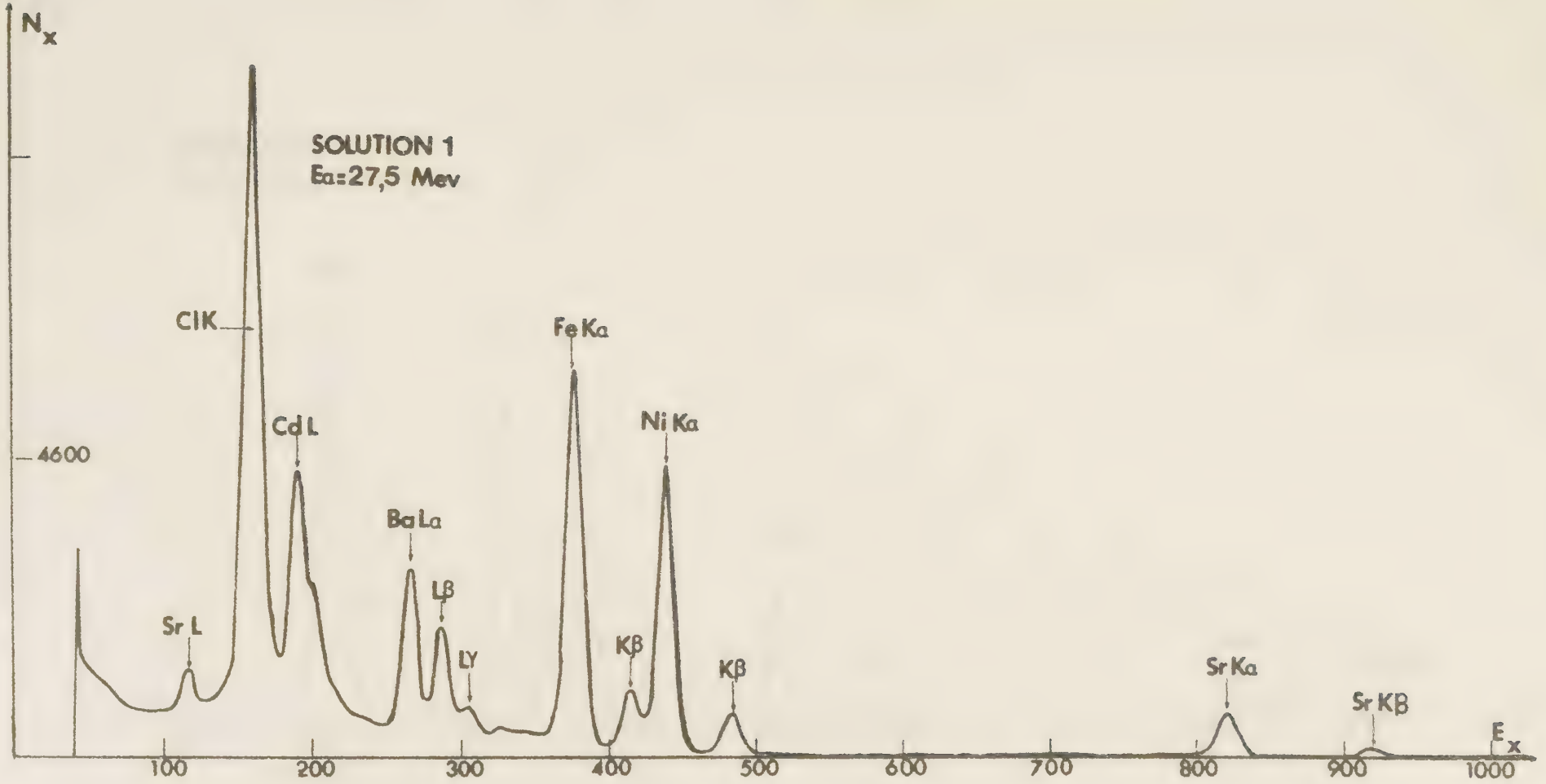

N x
SOLUTION 1
Ea=27,5 Mev
ClK
Cd L
Ba La
Lβ
Lγ
Sr L
Fe Kα
Ni Kα
Kβ
Kβ
Sr Kα
Sr Kβ
4600
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
E x

Fig. 9

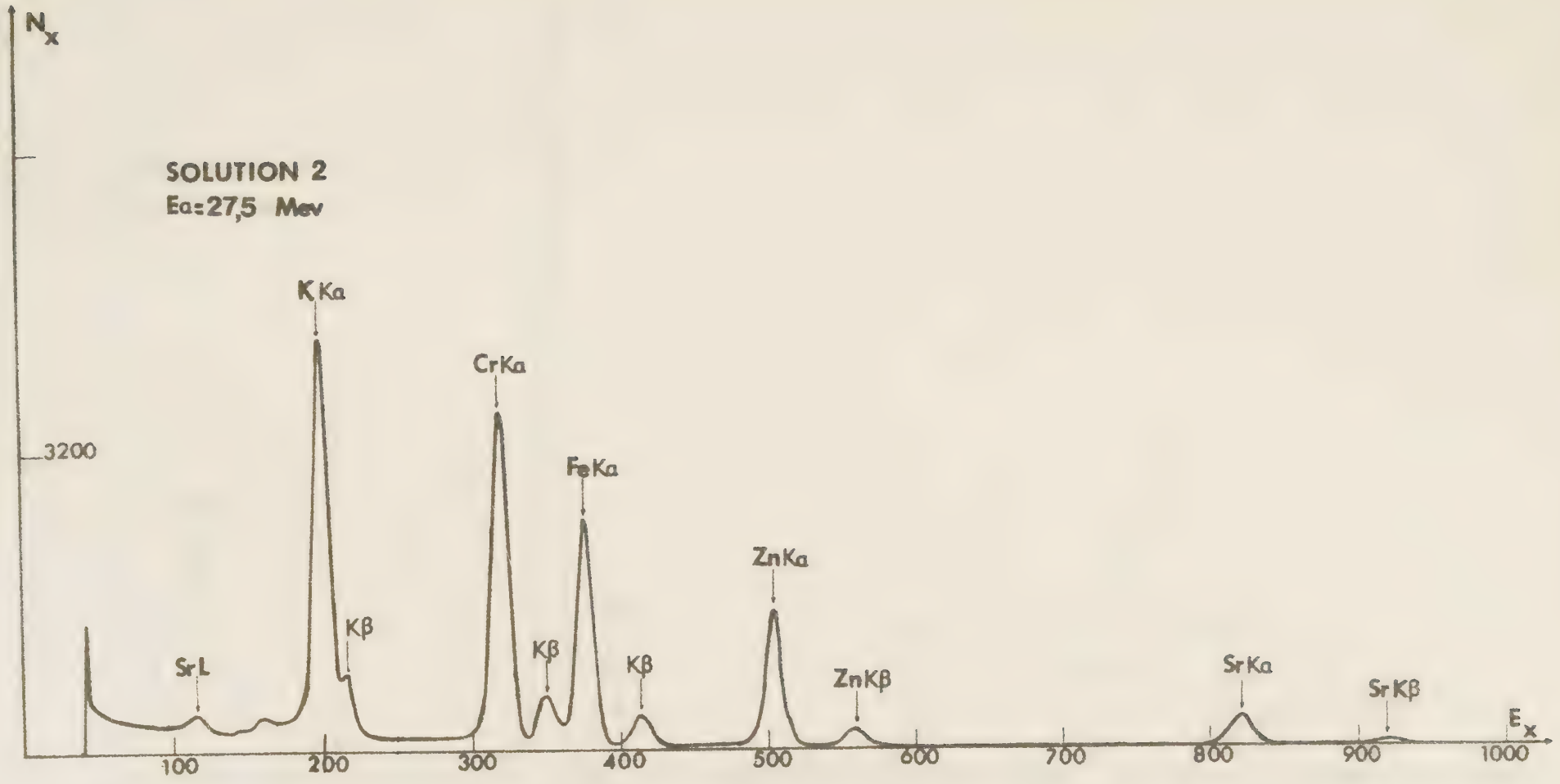

N x
SOLUTION 2
Ea=27,5 Mev
3200
K Kα
Cr Kα
Fe Kα
Zn Kα
Sr Kα
Sr Kβ
Kβ
Kβ
Kβ
Zn Kβ
Sr L
E x
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

Fig. 10

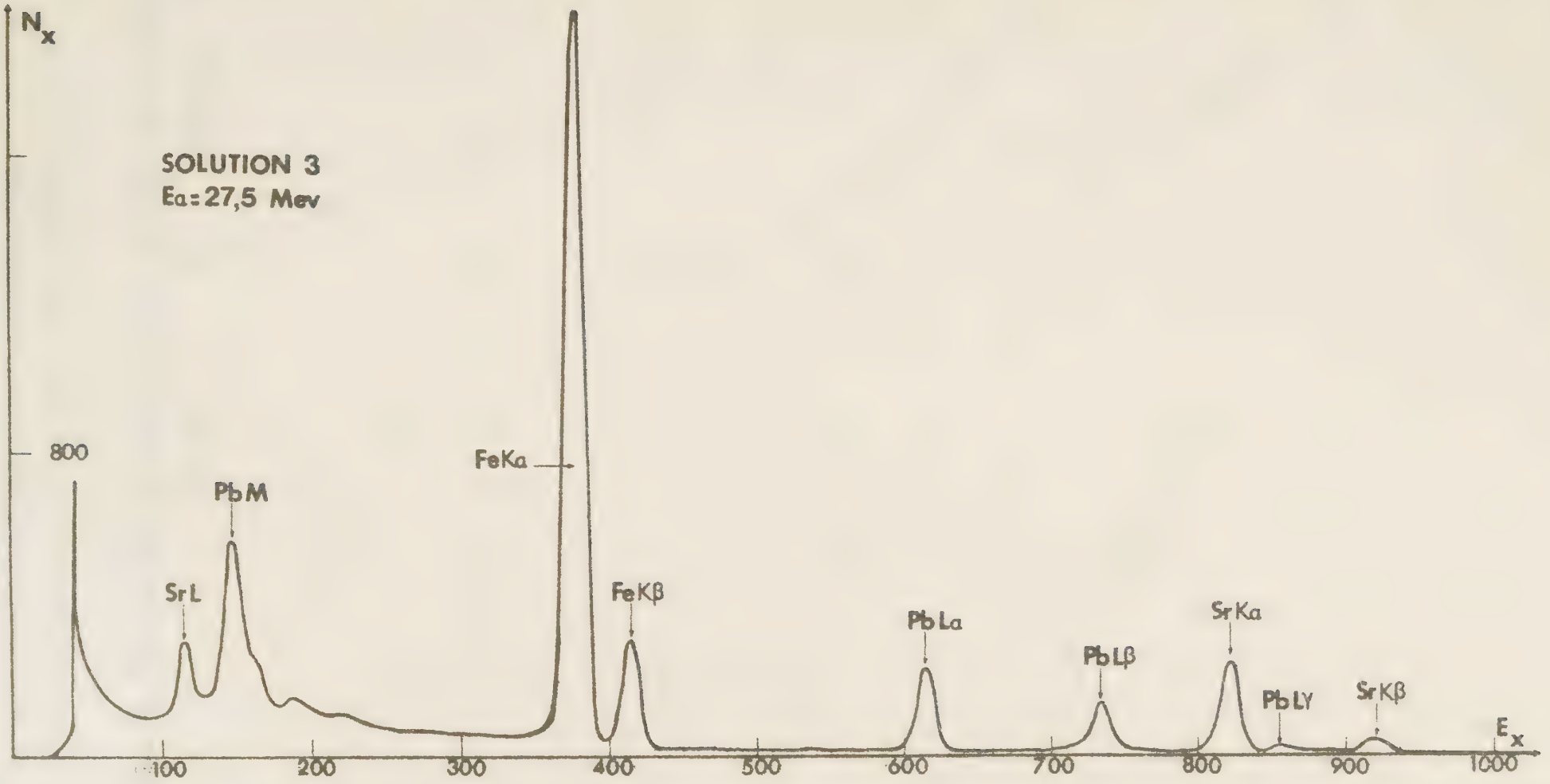

N x
SOLUTION 3
Ea=27,5 Mev
800
FeKa
PbM
SrL
FeKβ
PbLa
PbLβ
SrKa
PbLγ
SrKβ
E x
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

Fig. 11

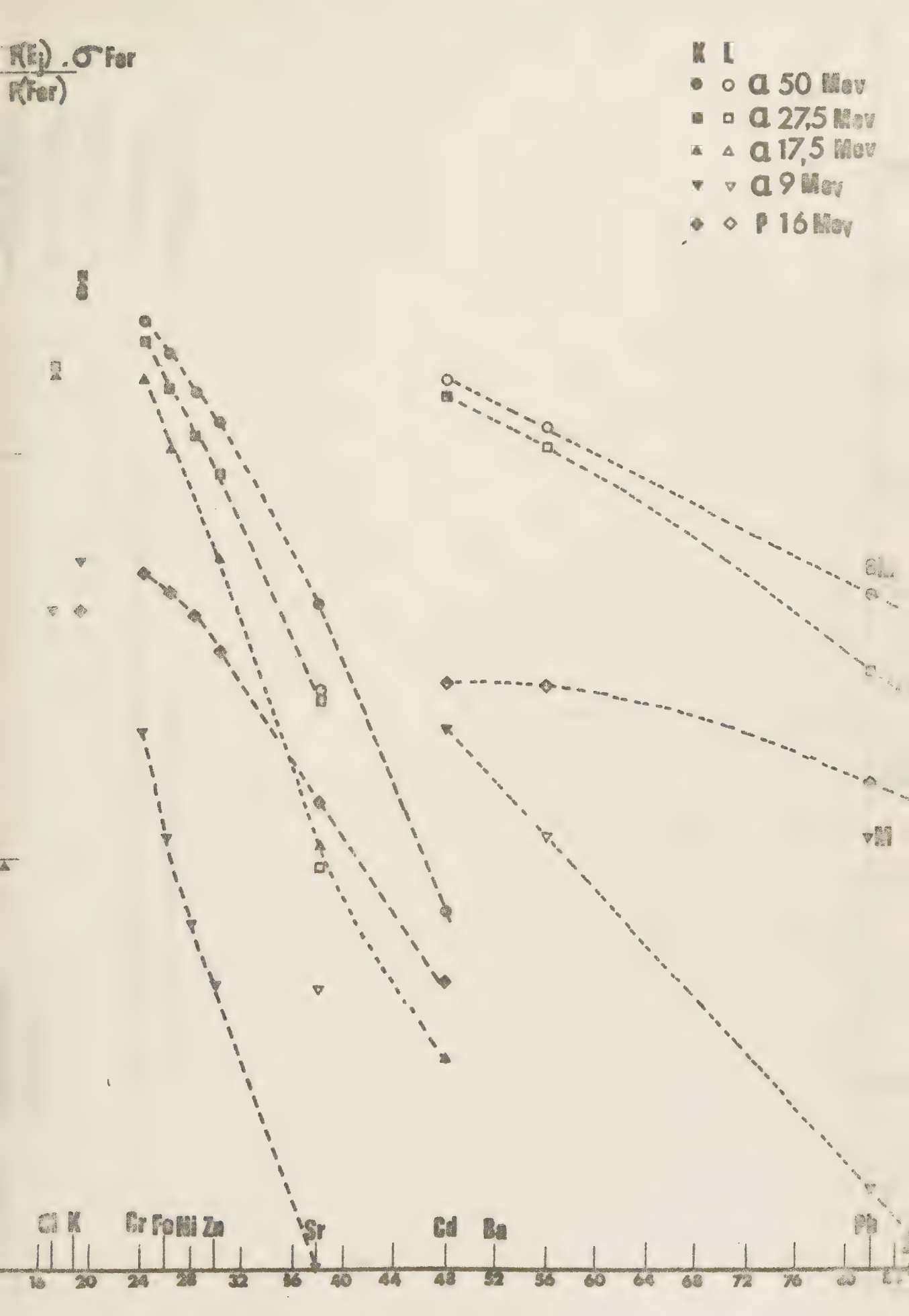


Fig. 12 : Efficacités en raies K et L en fonction du numéro atomique de de l'élément excité et pour différents types et énergies de particules incidentes.

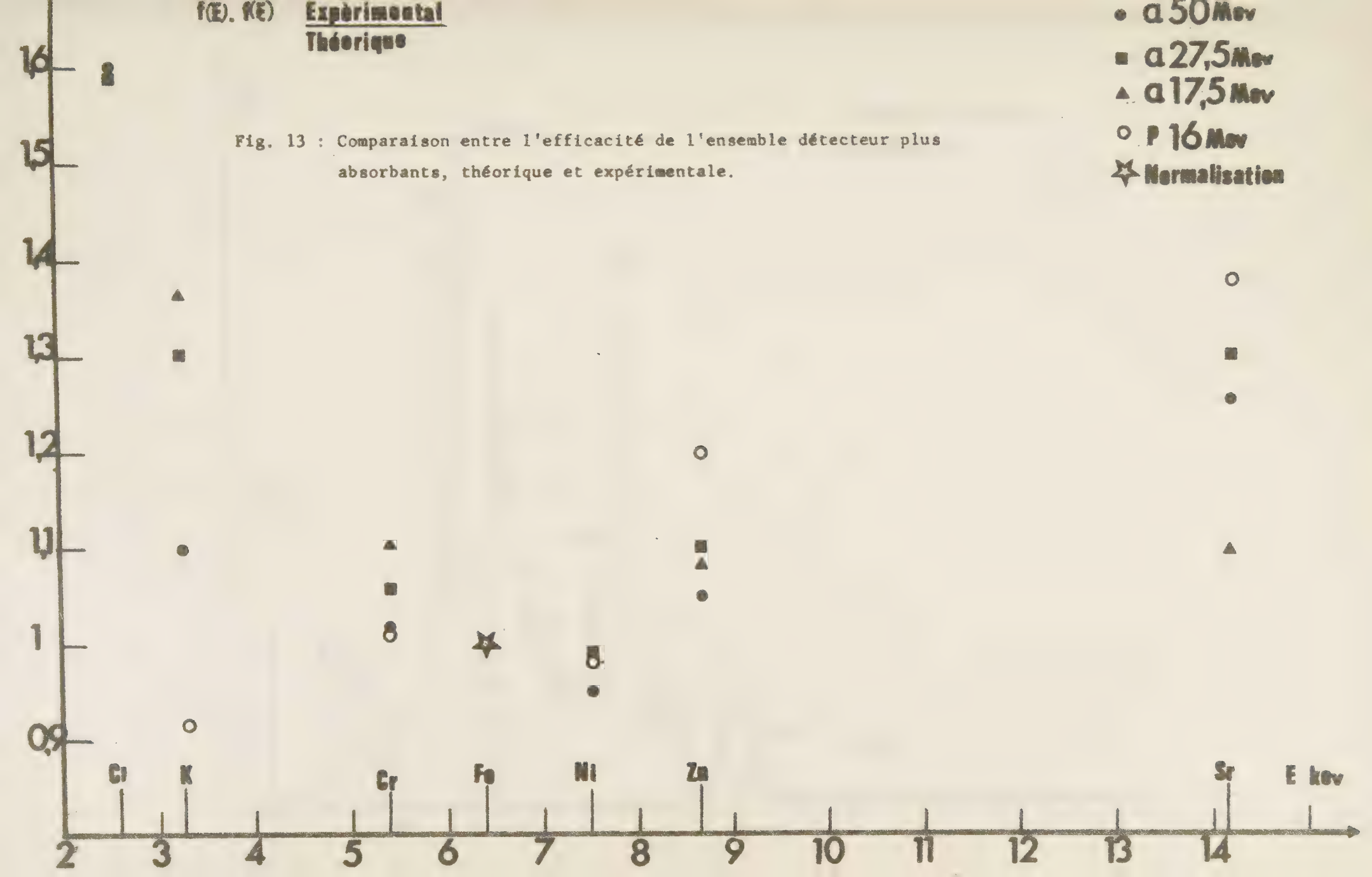


Fig. 13 : Comparaison entre l'efficacité de l'ensemble détecteur plus absorbants, théorique et expérimentale.

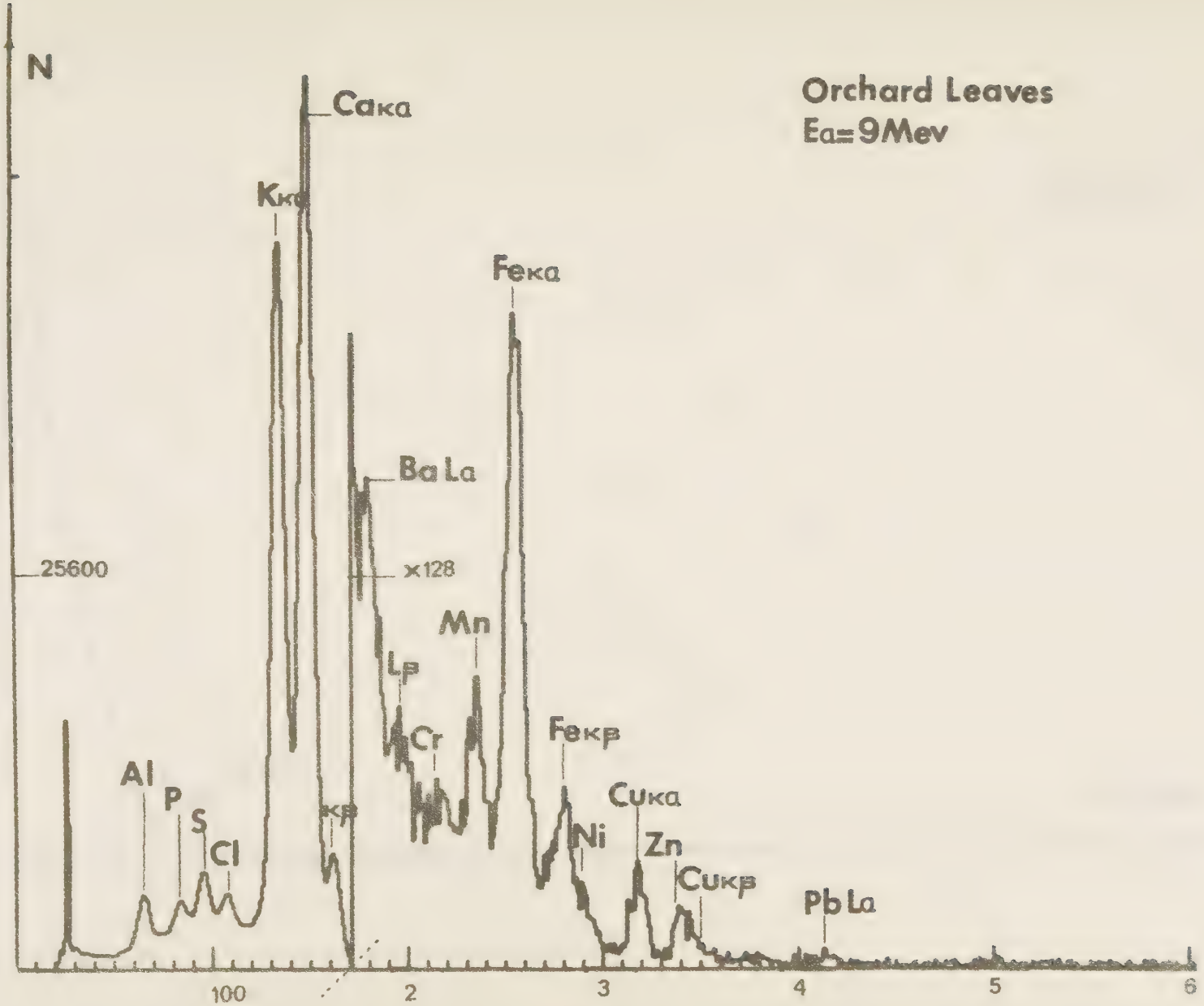

N
Orchard Leaves
Eα=9Mev
Caκα
Kκβ
Feκα
Ba La
25600
x128
Mn
Lβ
Cr
Feκβ
Cuκα
Al
P
S
Cl
Kβ
Ni
Zn
Cuκβ
Pb La
100
2
3
4
5
6

Fig. 14

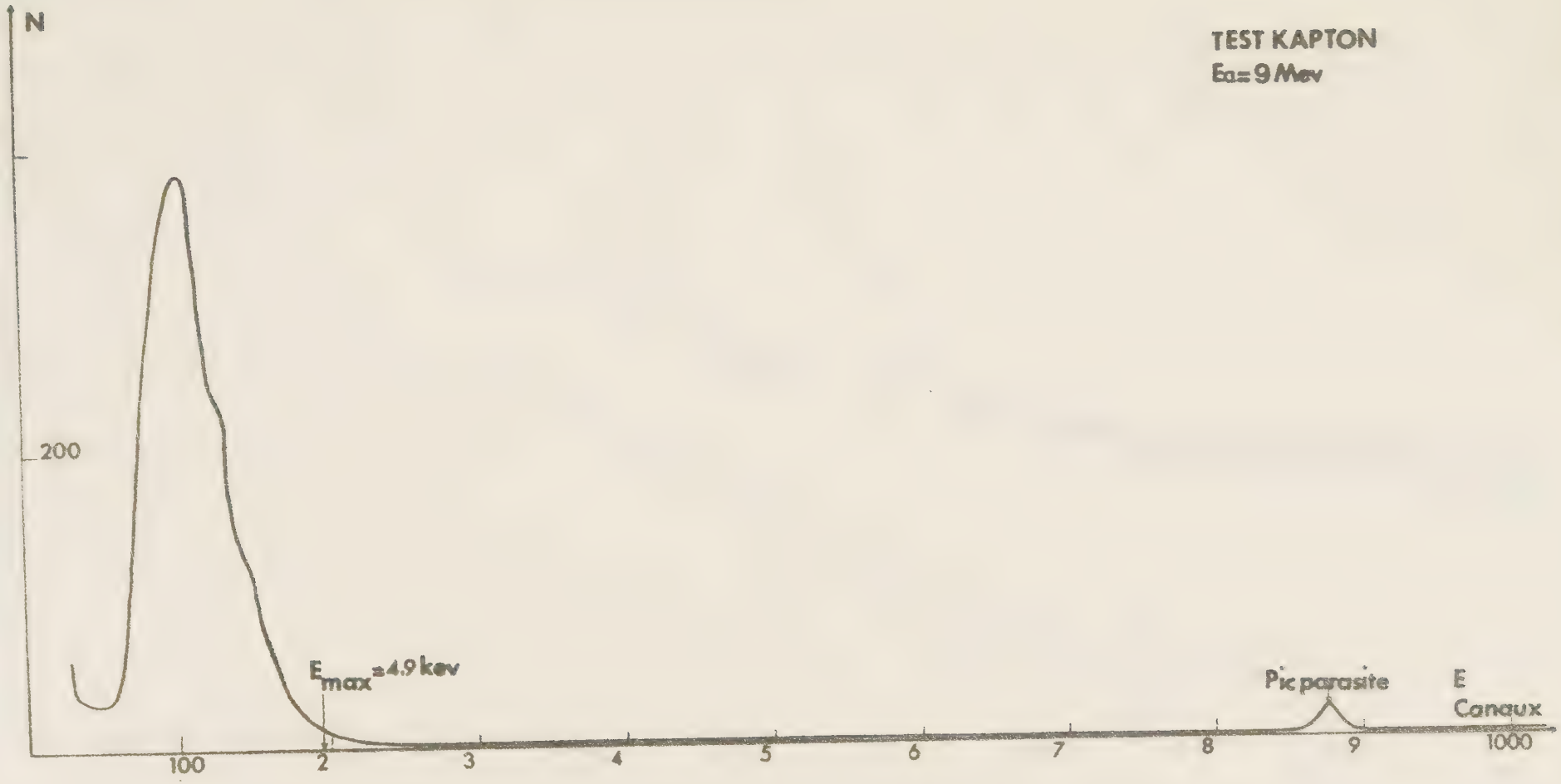

N
TEST KAPTON
Ea= 9 Mev
200
E_{max} = 4.9 kev
Pic parasite
E
Canaux
100
2
3
4
5
6
7
8
9
1000

Fig. 13

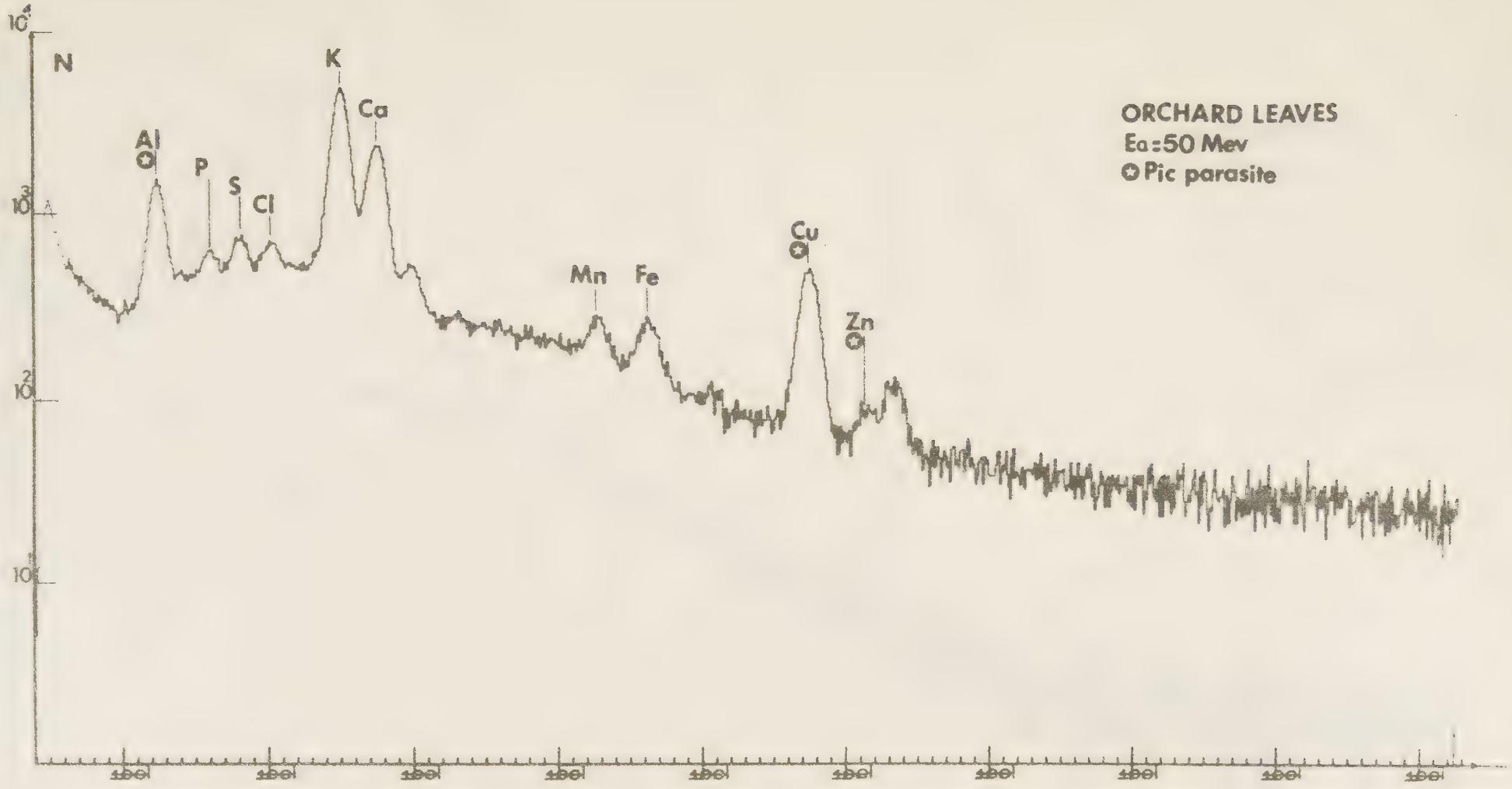

ORCHARD LEAVES
Ea=50 Mev
O Pic parasite
N
Al
P
S
Cl
K
Ca
Mn
Fe
Cu
Zn

Fig. 16

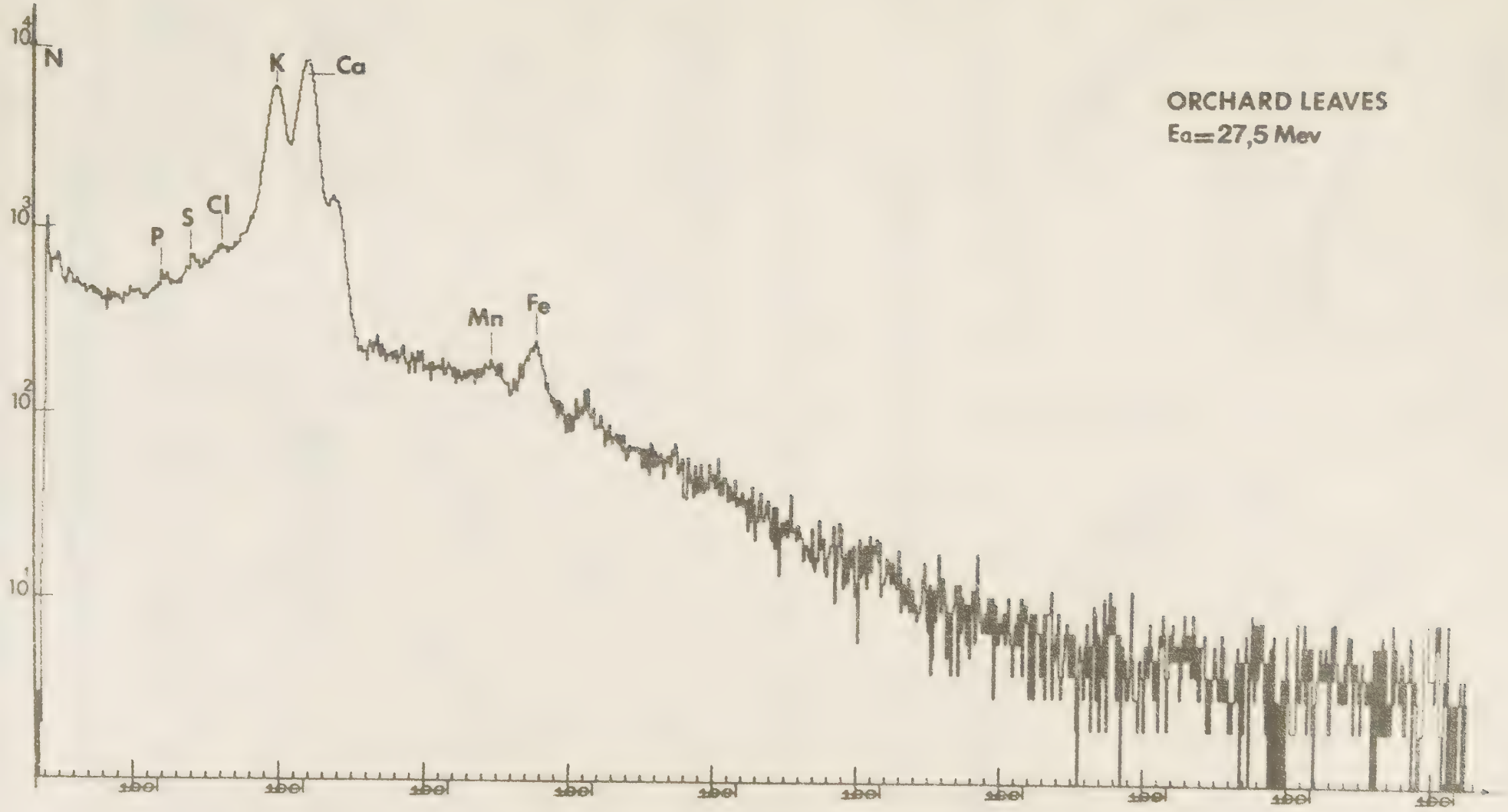


Fig. 17

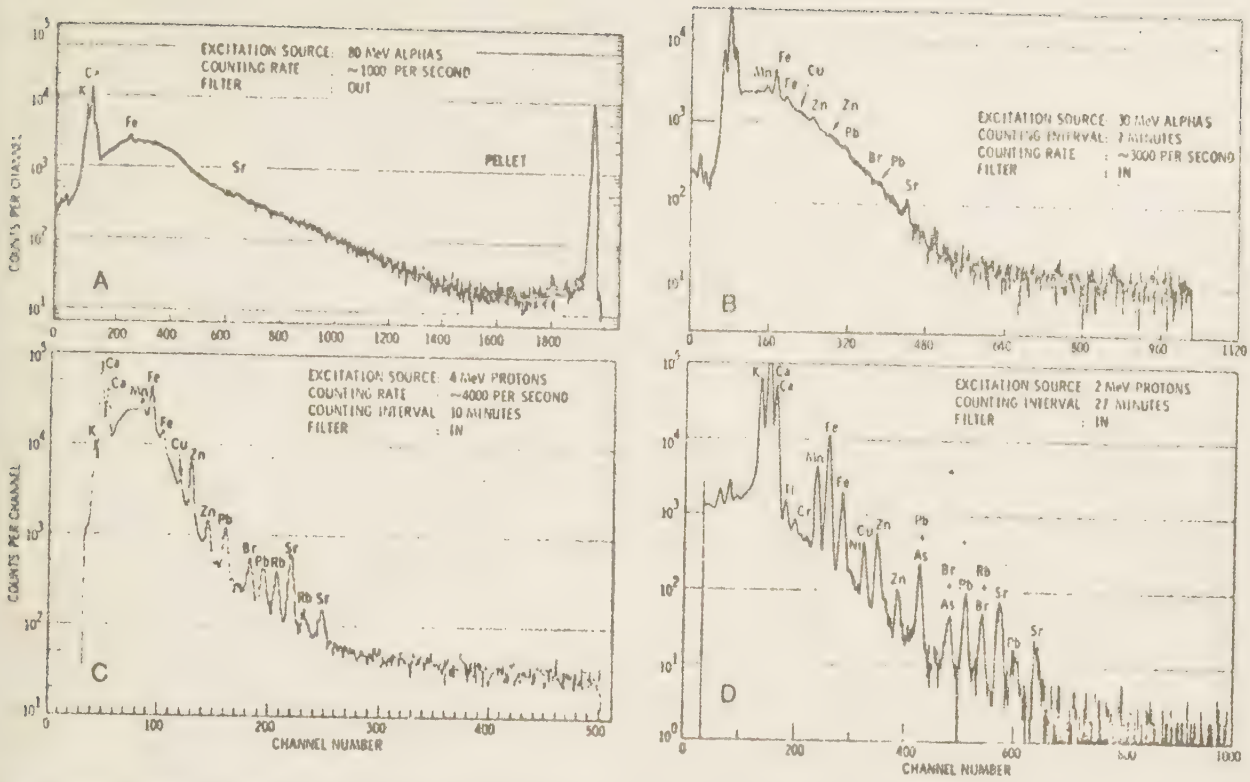


Fig. 3. X-ray spectra of the elements contained in NBS standard orchard leaf[16]) as excited by (a) 80 MeV alphas[19]), (b) 30 MeV alphas[20]), (c) 4 MeV protons[21]) and (d) 2 MeV protons[22]).

Fig. 18

Résultats de J.A. COOPER pour la même cible standart "ORCHARD -LEAVES"

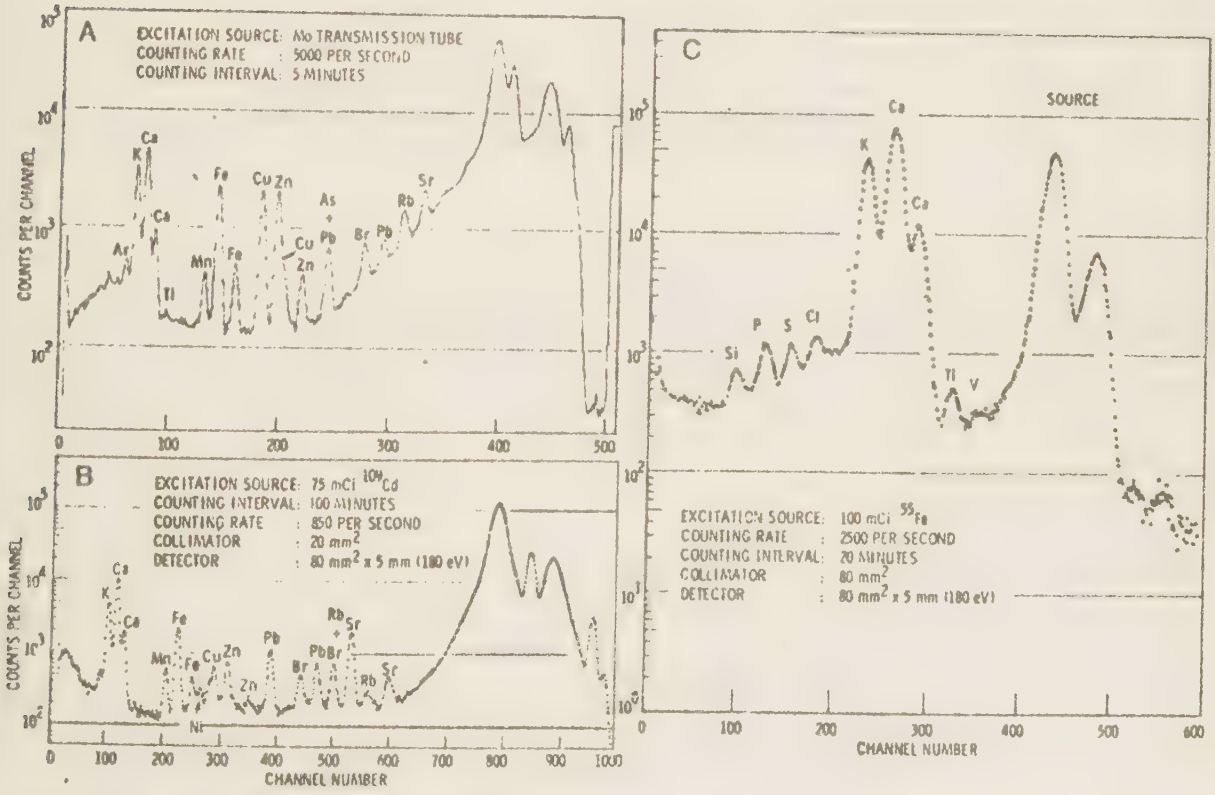


Fig. 4. X-ray spectra of the elements contained in NBS standard orchard leaf[16]) as excited by (a) Mo transmission tube[24]), (b) ^{109}Cd radioisotopic source and (c) ^{55}Fe radioisotopic source.

Fig. 19 : Résultats en fluorescence pour différentes sources excitatrices

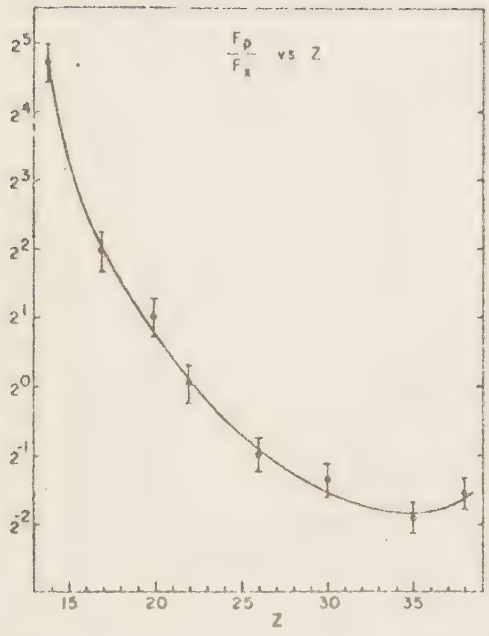


Fig. 6. Relative figure of merit for alpha particle excitation with respect to Mo characteristic radiation for X-ray fluorescense as a function of Z.

Fig. 20 : Comparaison entre les sensibilités obtenues en excitation par α de 30 MeV et en fluorescence (Mo) pour une cible standart de poterie

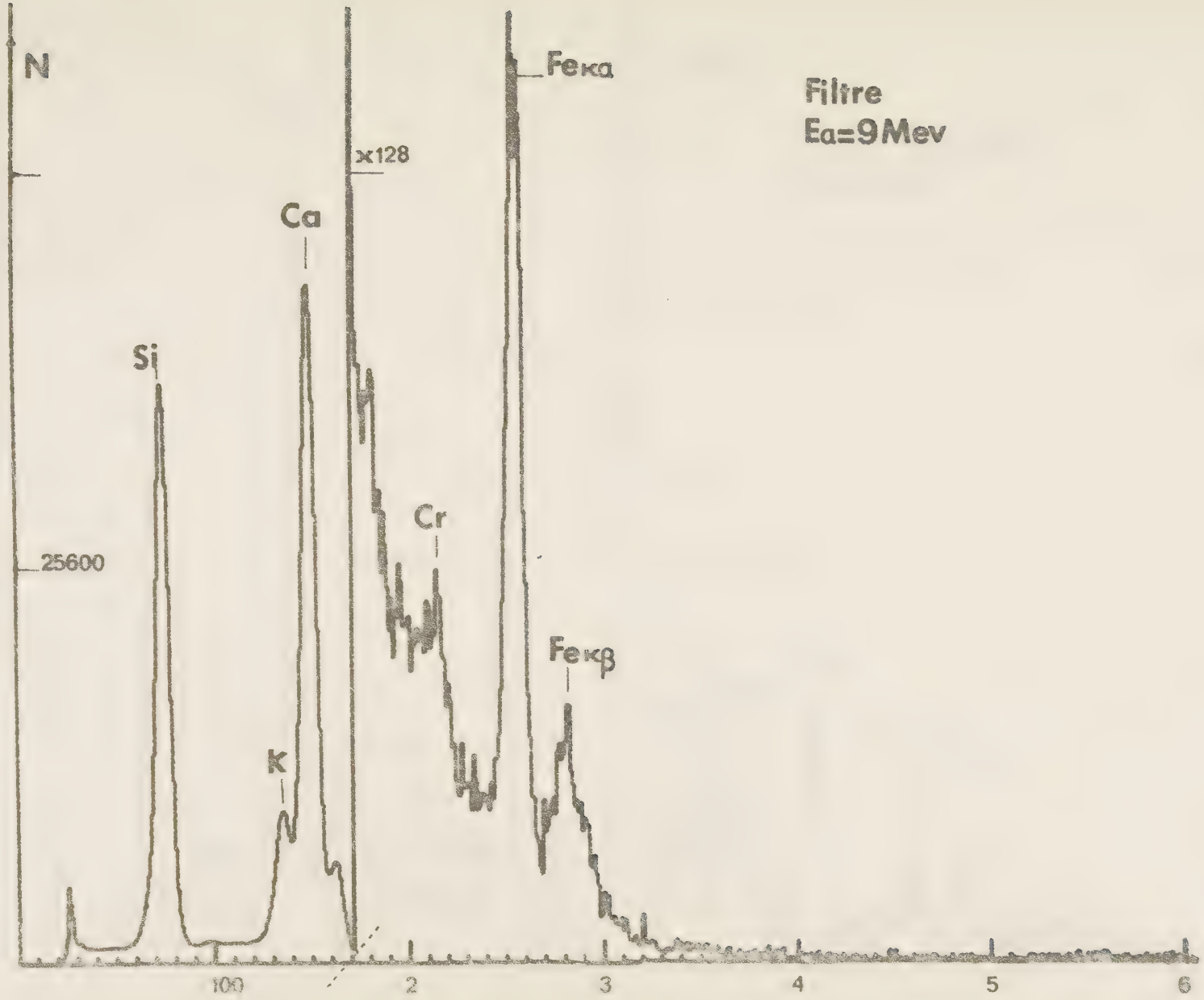


Fig. 21 a

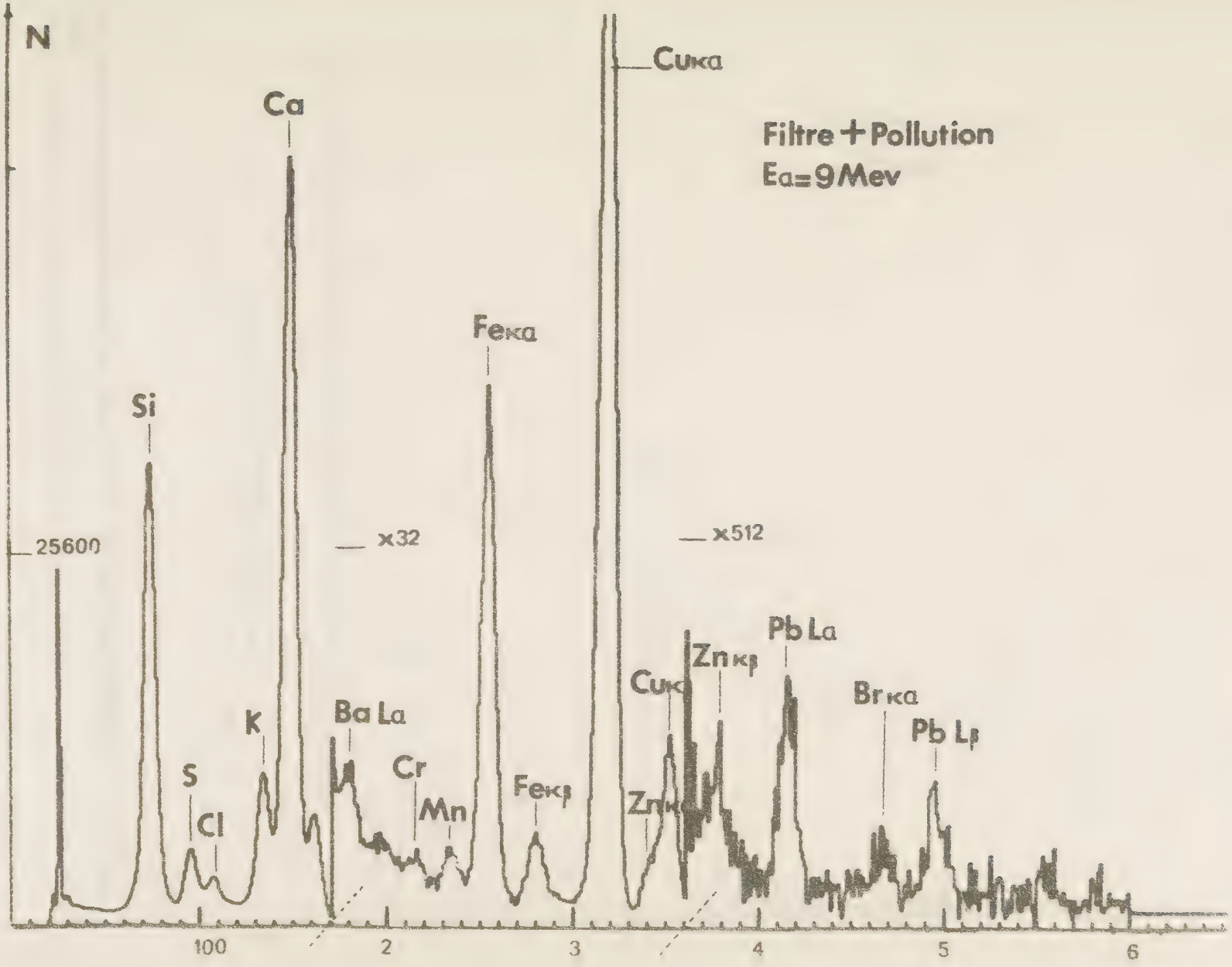

N
Cu Kα
Ca
Filtre + Pollution
Eα = 9 Mev
Si
Fe Kα
25600
x32
x512
Pb La
Zn Kβ
Cu K
Br Kα
K
Ba La
Pb Lβ
S
Cr
Cl
Mn
Fe Kβ
Zn K
100
2
3
4
5
6

Fig. 21

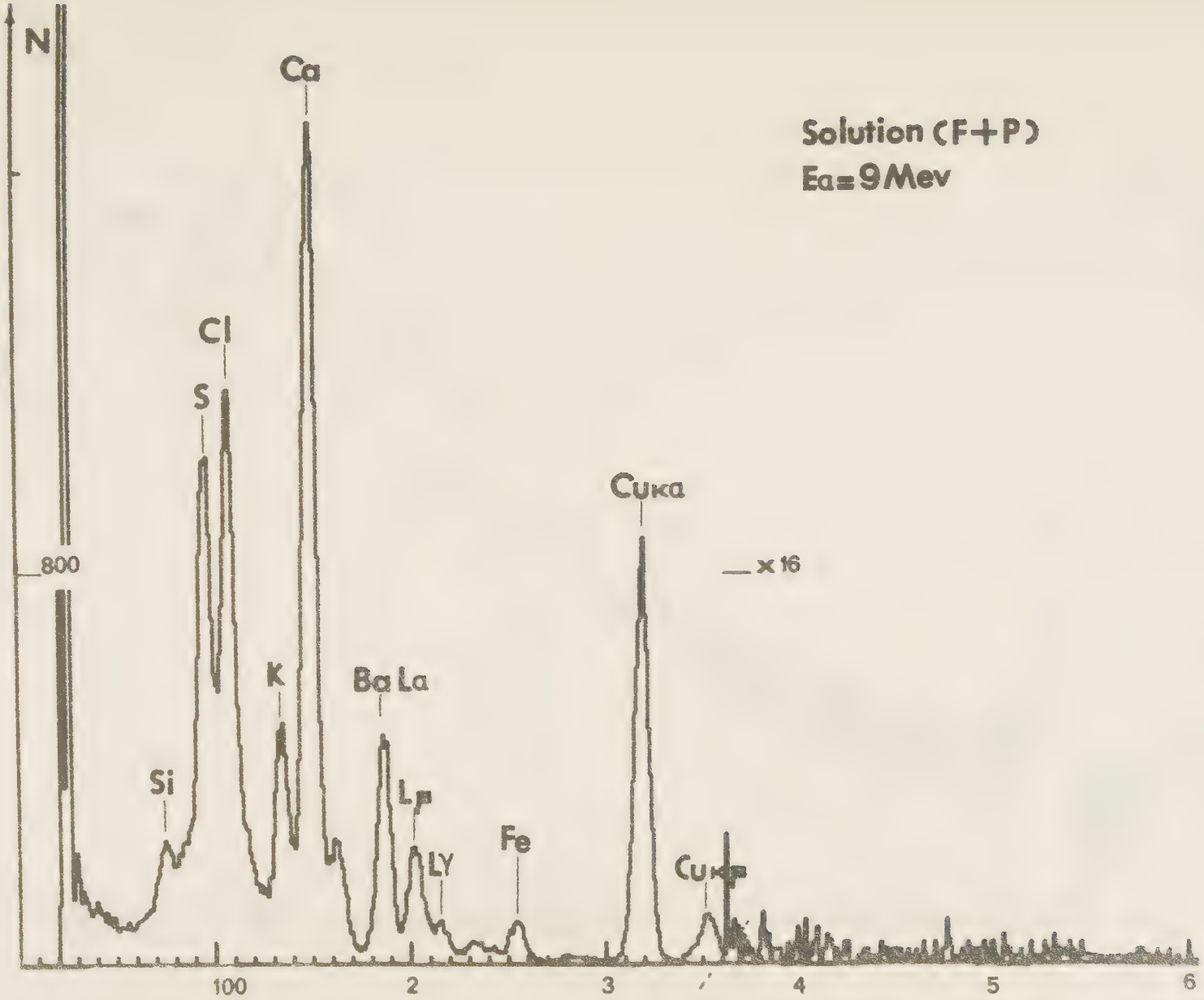

N
800
Ca
Cl
S
Si
K
Ba La
Lβ
Lγ
Fe
Cuκα
Cuκβ
x 16
100
2
3
4
5
6
Solution (F+P)
Eα=9Mev

Fig. 21 c

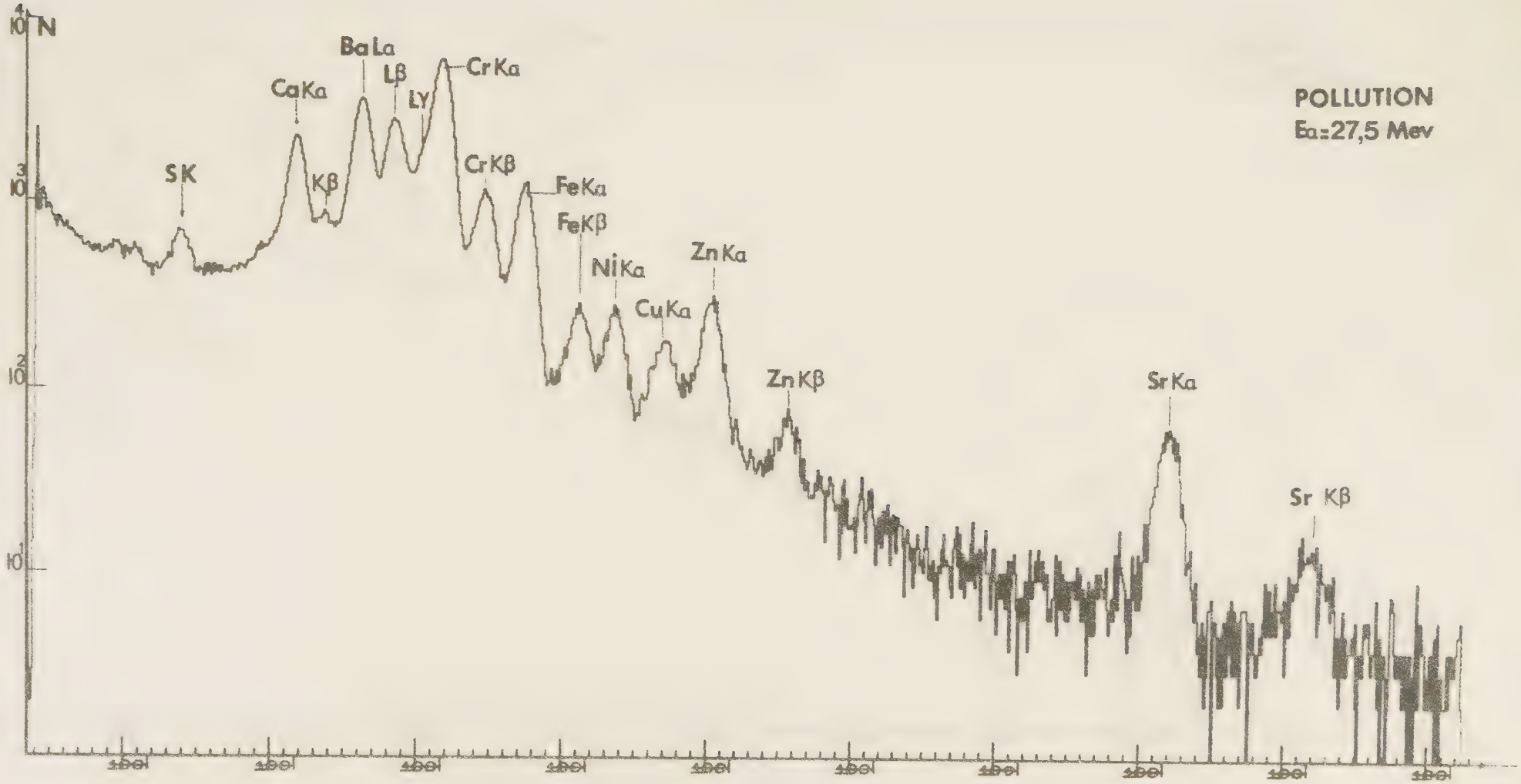

N
S K
Ca Kα
Kβ
Ba La
Lβ
Lγ
Cr Kα
Cr Kβ
Fe Kα
Fe Kβ
Ni Kα
Cu Kα
Zn Kα
Zn Kβ
Sr Kα
Sr Kβ
POLLUTION
Ea=27,5 Mev

Fig. 22

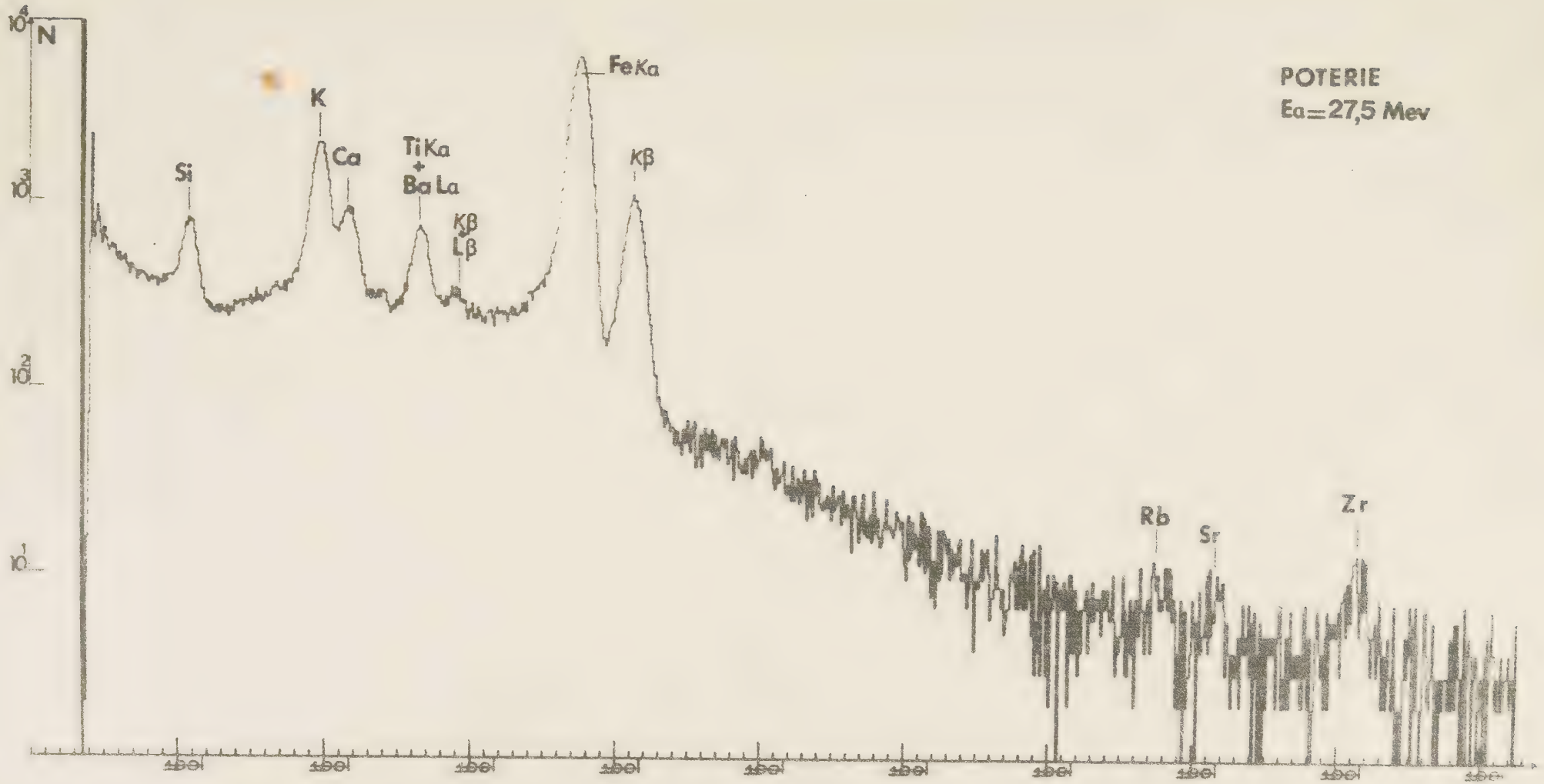


Fig. 23

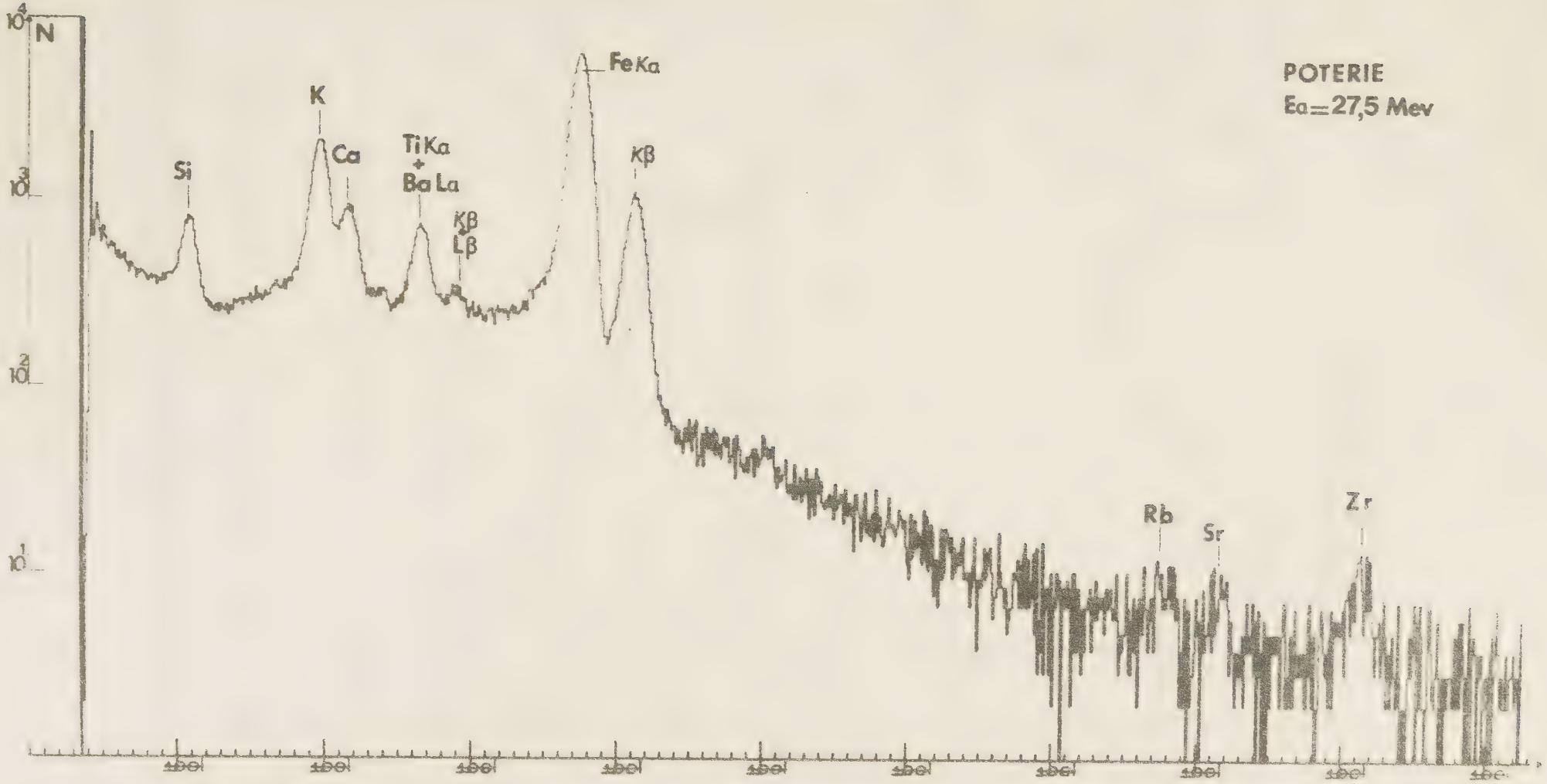
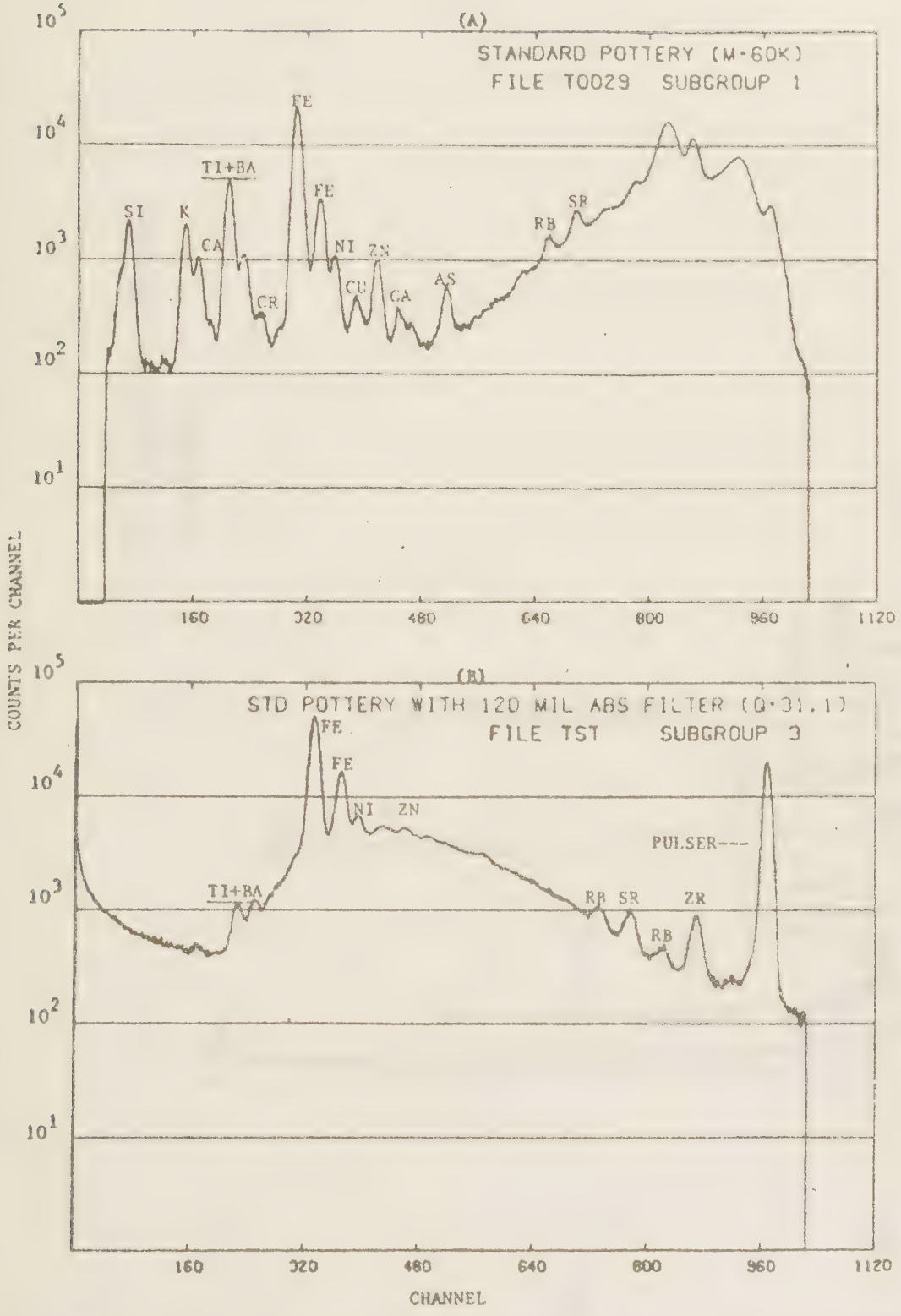


Fig. 23



2. Comparative X-ray spectra as obtained from the standard pottery specimen utilizing (A) Mo characteristic X-radiation and (B) 30 MeV monochromatic alpha particle beam. The pulser shown in (B) is for dead time correction.

Fig. 24 : Résultats de la réf.39 pour une cible de poterie standart

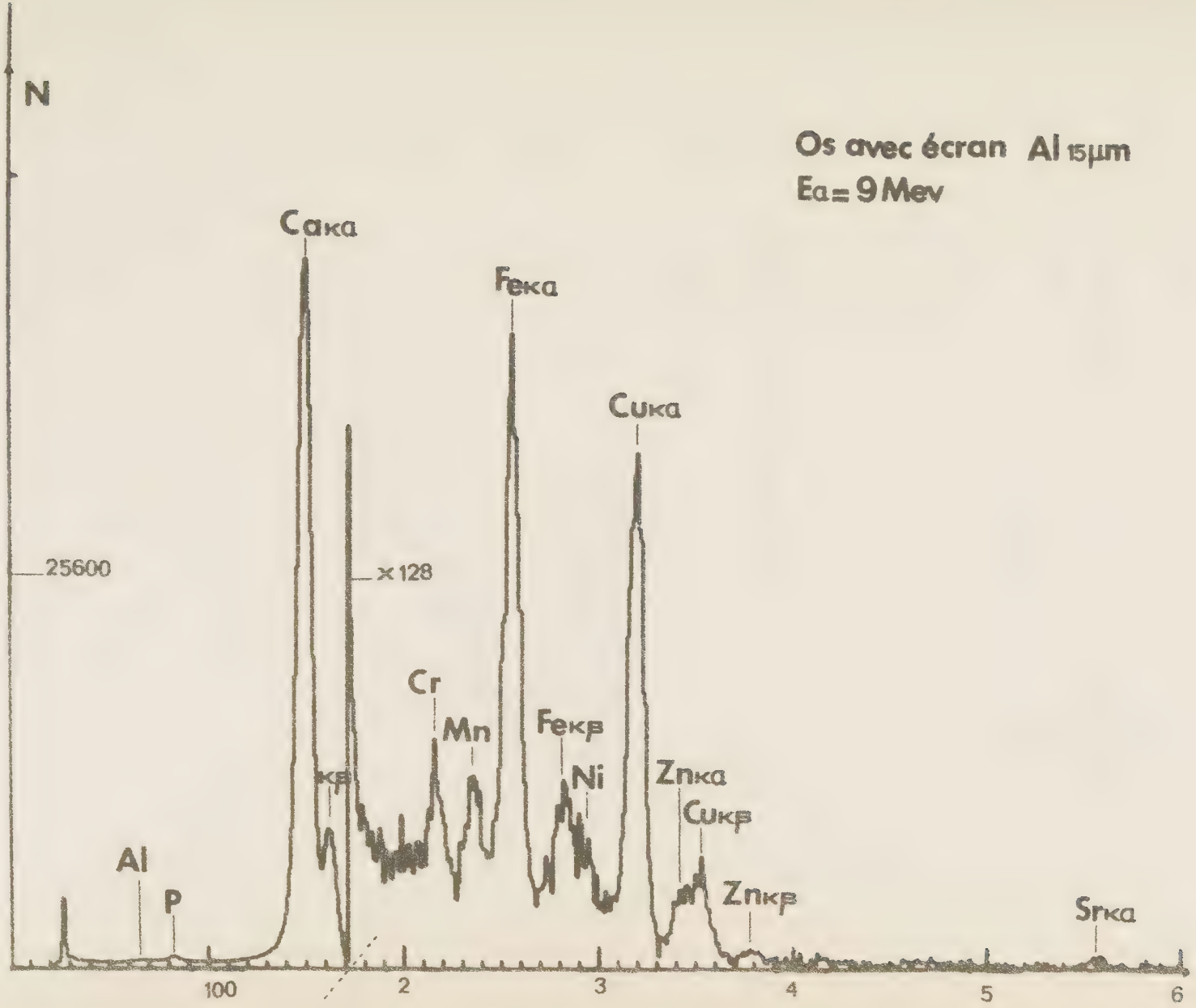

N
Os avec écran Al 15µm
Ea = 9 Mev
Caκα
Feκα
Cuκα
25600
x 128
Cr
Mn
Feκβ
Ni
Znκα
Cuκβ
Znκβ
Srκα
Al
P
100
2
3
4
5
6

Fig. 25

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 14.12.1973

Le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale